

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-301015

(43)Date of publication of application : 28.10.1994

(51)Int. Cl.

G02F 1/1333

(21)Application number : 05-078378

(22)Date of filing : 05.04.1993

(71)Applicant : SHARP CORP

(72)Inventor : YAMADA NOBUAKI  
MAJIMA KENJI  
KANZAKI SHUICHI  
HIRAI TOSHIYUKI  
ONISHI NORIAKI  
SHINOMIYA TOKIHIKO  
KURATATE TOMOAKI  
FUJIMORI KOICHI  
KONDO MASAHIKO

(30)Priority

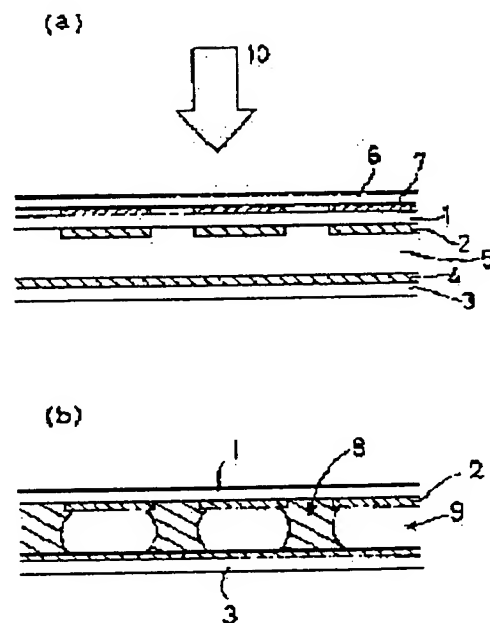
Priority number : 04110223	Priority date : 28.04.1992	Priority country : JP
04211846	07.08.1992	
04286487	23.10.1992	JP
05 30996	19.02.1993	JP
		JP

## (54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a liq. crystal display element with the threshold level sharpened and excellent in contrast by regularly arranging liq. crystal regions along the surface of a substrate.

CONSTITUTION: The mixture 5 of a photosetting high molecular resin and a liq. crystal is injected between two substrates 1 and 3, at least one of which is transparent, and the mixture 5 is irradiated with a light 10 while reducing the irradiation light intensity at part corresponding to the area of at least 30% of the size of a picture element. Irradiation is preferably applied from the photomask 7 side. Consequently, the resin is cured at the part where the mixture 5 is intensely irradiated to form a wall 8 leading to both substrates 1 and 3, and a liq. crystal region 9 is formed and surrounded by the wall 8.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.01.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2930496

[Date of registration] 21.05.1999

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(51) IntCl<sup>3</sup>

G 0 2 F 1/1333

識別記号

庁内整理番号

9317-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願平5-78378

(22) 出願日 平成5年(1993)4月5日

(31) 優先権主張番号 特願平4-110223

(32) 優先日 平4(1992)4月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平4-211846

(32) 優先日 平4(1992)8月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平4-286487

(32) 優先日 平4(1992)10月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 山田 信明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 間島 健二

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 神崎 修一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

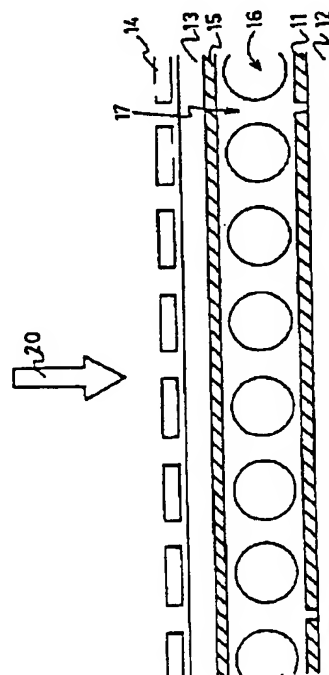
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子及びその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 均一な径の液晶領域を、基板表面に沿った方向において規則正しく配置でき、これにより閾値特性が急峻であり、かつ、コントラストの優れたものとする。

【構成】 光硬化性の高分子樹脂と液晶との混合物4を、少なくとも一方が透明である2枚の基板1、3間に注入し、絵素の大きさの少なくとも30%以上の面積に相当する部分で照射光強度を減じて、混合物4に光10を照射する。照射方向は、ホトマスク7が設けられた側から行くとよい。すると、混合物4の光が強く当たった部分では、高分子樹脂が硬化して両基板1、3に到達する壁8となり、その壁8で囲まれた部分に液晶領域9が形成された状態となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絵素がマトリクス状に配された高分子分散型であり、かつ、散乱型である液晶表示素子において、

電極をそれぞれ有する2つの基板の少なくとも一方が透明となっており、該2つの基板が電極側を内側にして対向配設され、対向する2つの基板の間に、両基板に到達する高分子からなる壁と、該壁で包囲されて閉じ込められた液晶領域とからなる液晶層が挟持され、一つの液晶領域から隣接する液晶領域までの基板表面に沿った方向での距離aが該方向における絵素寸法内であり、かつ、該距離の平均値bに対し $3b/2 > a > b/2$ となる液晶領域間が全体の80%以上である規則性を有する液晶表示素子。

【請求項2】 絵素がマトリクス状に配された高分子分散型であり、かつ、散乱型である液晶表示素子の製造方法において、

少なくとも一方が透明であり、絵素となる電極を有する一対の基板が対向配設されている両基板間に、光硬化性の高分子材料と液晶材料との混合物を注入し、該混合物に対し、1つの絵素内に少なくとも一箇所が該絵素を中心とした該絵素面積の10倍の円内の最高照度に対し90%以下となる光強度分布で光を照射する液晶表示素子の製造方法。

【請求項3】 前記一対の基板の透明基板側に、規則性パターンを有するホトマスクを被せ、両基板間に注入してある前記混合物に光を該ホトマスク側から照射する請求項2記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項4】 前記一対の基板の一方の基板の内部に、規則性パターンを有するホトマスクを設けておき、両基板間に注入してある前記混合物に、ホトマスク側から光を照射する請求項2記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項5】 前記ホトマスクが、その規則性パターンを連続又は独立して形成してあり、該規則性パターンが少なくとも各絵素の30%以上の面積を覆うように構成された請求項3又は4記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項6】 前記ホトマスクが、その規則性パターンを連続又は独立して形成してあり、該パターンの最小繰り返し単位部分が $1\mu\text{m}$ 以上かつ $50\mu\text{m}$ 以下の直径の円内に収まる大きさであり、また該単位部分の中心から最も近い単位部分の中心までの離隔距離が $1\mu\text{m}$ 以上かつ $50\mu\text{m}$ 以下としてある請求項3又は4記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項7】 絵素がマトリクス状に配された液晶表示素子において、

電極をそれぞれ有する2つの基板の少なくとも一方が透明となっており、該2つの基板が電極側を内側にして対向配設され、対向する2つの基板の間に挟持された表示媒体が、高分子を主体とする壁と液晶を主体とする液晶領域とからなり、該壁が両基板に到達して形成され、該

液晶領域が該壁で包囲されていると共に、両基板に接近し、その接近する部分を基板に対して平行となした平行部を有する液晶表示素子。

【請求項8】 前記液晶領域が1又は2以上の絵素に対して配設された請求項7に記載の液晶表示素子。

【請求項9】 前記絵素内に含まれる少なくとも1つの液晶領域が絵素の面積の30%以上の大きさである請求項8記載の液晶表示素子。

【請求項10】 1つの絵素内に、前記液晶領域の2個以上がその全体又は一部を含まれて存在する請求項7に記載の液晶表示素子。

【請求項11】 前記絵素は、その長辺寸法が $200\mu\text{m}$ 以上である請求項10に記載の液晶表示素子。

【請求項12】 前記液晶領域が複数の液晶ドメインを有し、各液晶ドメイン又は液晶分子の配向方向が基板表面にほぼ平行な面上において高分子壁に沿った同心円状となっている請求項7、8又は10に記載の液晶表示素子。

【請求項13】 前記液晶領域が、中央部に位置する内側液晶ドメインと、該内側液晶ドメインの外側を包囲して形成された高分子領域と、該高分子領域の外側を包囲して形成され、ディスクリネーションにて区切られた複数の外側液晶ドメインとからなり、各外側液晶ドメインの方向が基板表面にほぼ平行な面上において放射状となっている請求項7、8又は10に記載の液晶表示素子。

【請求項14】 前記液晶領域が、ディスクリネーションにて区切られた複数の液晶ドメインとからなり、液晶ドメインの方向が基板表面にほぼ平行な面上において異なる方向に向いている請求項7、8又は10に記載の液晶表示素子。

【請求項15】 前記液晶領域が、中央部に位置する高分子領域と、該高分子領域の外側を包囲して形成され、ディスクリネーションにて区切られた複数の液晶ドメインとからなり、液晶ドメインの方向が基板表面にほぼ平行な面上において放射状となっている請求項7、8又は10に記載の液晶表示素子。

【請求項16】 前記液晶領域に含まれる複数の液晶分子が基板表面に対してほぼ垂直な螺旋軸の回りに螺旋状に配向されている請求項7及至15のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項17】 前記液晶領域に含まれる複数の液晶分子が、螺旋ピッチを $15\mu\text{m}$ 以上、かつ $100\mu\text{m}$ 以下として設けられている請求項16に記載の液晶表示素子。

【請求項18】 前記液晶領域の両平行部間の厚みと屈折率異方性との積が $0.4\mu\text{m}$ 以上、かつ $1.1\mu\text{m}$ 以下であり、両基板間の離隔距離が $3\mu\text{m}$ 以上、かつ $10\mu\text{m}$ 以下である請求項7及至17のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項19】 前記基板の一方側に遮光マスクが設け

られ、該遮光マスクが基板に到達した壁部分を、該壁部分の面積の少なくとも50%以上を覆うよう構成された請求項7及至18のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項20】 前記2つの基板に備わった電極の上にそれぞれ配向膜が形成されている請求項7及至19のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項21】 前記配向膜が配向処理により一軸方向に配向されている請求項20に記載の液晶表示素子。

【請求項22】 前記2つの基板の少なくとも一方の基板の外側に偏光板が設けられている請求項7及至21のいずれかに記載の液晶表示素子。 10

【請求項23】 絵素がマトリクス状に配された高分子分散型の液晶表示素子の製造方法において、少なくとも光硬化性的高分子材料と液晶材料とを含む混合物を、電極をそれぞれ有する2つの基板間に注入する工程と、

液晶領域形成部分に光強度を減じて該混合物に光を照射し、両基板に到達して形成された高分子を主体とする壁と、該壁で包囲され、かつ、両基板に接近し、その接近する部分を基板に対して平行となした平行部を有する、液晶を主体とする液晶領域とからなる表示媒体を両基板間に形成する工程と、 20

を含む液晶表示素子の製造方法。

【請求項24】 前記光強度を減じて光を照射する混合物部分が1又は2以上の絵素にわたる範囲であり、液晶領域を1又は2以上の絵素に対して配設する請求項23に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項25】 前記混合物に対して絵素の大きさの30%以上の面積に相当する部分に光強度を減じて光を照射し、絵素内に含まれる少なくとも1つの液晶領域を絵素の面積の30%以上の大きさとする請求項23に記載の液晶表示素子の製造方法。 30

【請求項26】 液晶領域形成用の複数の遮光部を有すると共に、各遮光部に1または2以上の透光部が該遮光部のほぼ中央部を含んで設けられたホトマスクを使用し、前記混合物に該ホトマスク側から光を照射し、前記液晶領域に存在する各液晶ドメインを放射状に形成する請求項23に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項27】 前記ホトマスクに、液晶領域形成用の遮光部の中心部に透光孔を有し、かつ、該遮光部に透光孔から放射状に設けられた透光スリットを有するものを使用する請求項26に記載の液晶表示素子の製造方法。 40

【請求項28】 前記混合物の液晶領域形成部分に光強度を減じ、かつ、光照射期間と光非照射期間とを交互に設けて光を混合物に照射する請求項23に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項29】 前記混合物に光重合抑制効果を有する化合物を含んだものを使用する請求項23に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項30】 前記混合物を2つの基板間に注入する 50

工程が、一方の基板に該混合物を付着させた後で、2つの基板を貼り合わせるにより行われる請求項23乃至29のいずれか1つに記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項31】 前記光強度を減じる手段がホトマスクであり、該ホトマスクが前記2つの基板の一方の液晶層側に形成されている請求項23、24、25又は28に記載の液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、対向する2つの基板の間に高分子からなる壁にて包囲された液晶領域を有する表示媒体が挟持された液晶表示素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示素子には種々の表示モードのものがある。例えば、電気光学効果を利用する液晶表示素子には、ネマティック液晶分子を用いたTN（ツイステッドネマティック）モードや、STN（スーパーツイステッドネマティック）モードのものが実用化されている。更に、強誘電性液晶（FLC）を用いた液晶表示素子も提案されている。これらは、偏光板および配向処理を必要とする。

【0003】 一方、偏光板を必要とせず、液晶の光散乱を利用する液晶表示素子には、動的散乱（DS）モードや相転移（PC）モードを利用したものがある。

【0004】 近年、偏光板を必要とせず、しかも配向処理を不要とする液晶表示素子として、液晶の複屈折性を利用し、透明または白濁状態を電氣的にコントロールする方式のものが提案されている。この液晶表示素子は、電圧を印加して液晶の配向が揃うときに、液晶分子の常光屈折率と、液晶を支持するポリマーなどの支持媒体の屈折率とを一致させて透明状態となし、電圧を印加しないときには、液晶分子の配向の乱れにて光散乱が起こる状態となすことにより表示するという基本方式をとる。

【0005】 この方式である散乱型の液晶表示素子の製造方法としては、以下の5つが提案されている。

【0006】 第1の方法としては、ポリマーカプセルに液晶を包含させて表示媒体を設ける方法がある（特表昭58-501631号）。

【0007】 第2の方法としては、光硬化性又は熱硬化性の樹脂と液晶とを混合したものを使用し、樹脂のみを析出して硬化させ、硬化した樹脂の間に滴状の液晶領域を形成させる方法がある（特表昭61-502128号）。

【0008】 第3の方法としては、滴状の液晶領域の径を制御する方法がある（特開平3-72317号）。

【0009】 第4の方法としては、高分子多孔膜に液晶を含浸させる方法がある（特開平3-59515号等）。

5

【0010】第5の方法としては、離隔配設した2枚の透明電極間に設けた液晶中に、光の散乱源となるポリマー製のビーズを浮遊させた液晶構造が開示されている（特開平3-46621号）。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した第1の方法による場合には、ポリマーカプセルに包含された液晶が独立した滴状の液晶領域となっているため、液晶分子の配向に変化を生じさせるための駆動電圧が各液晶領域毎に異なり、結果として全液晶領域を同時に作動させるための駆動電圧が高くなり、液晶表示素子として利用できる範囲が狭いものとなっている。

【0012】第2及び第3の方法では相分離法を利用しているものの、前者の場合では液晶滴を平面的に精密に配置することが困難であり、後者の場合では液晶滴の位置を精密に制御することが困難であった。

【0013】第4の方法による場合は、液晶領域を作製するときに相分離を利用しないため、適応できる樹脂材料や液晶の選択の自由度が非常に大きく、高分子多孔膜の十分な精製が可能であるという利点を有するが、一方において現状では、十分に滴状液晶領域の直径を制御すること、及び基板表面に沿った方向における液晶領域の位置を精密に配置することができないという欠点を有する。

【0014】第5の方法による場合には、光の散乱強度は大きい、ビーズを均一に分散させることが難しく、各絵素で同じ程度の散乱を発生させることが困難であり、表示むらが発生しやすいという欠点がある。

【0015】したがって、上述したように液晶領域を分散した高分子型液晶を使用する、所謂高分子分散型の各液晶表示素子は、その製造法上、液晶領域の形状が均一でなく、かつ、その基板表面に沿った方向における液晶領域の位置を正確に規制することが難しいものとなっていた。よって、径が種々に異なる液晶領域が存在し、その分布も均一となっていなかった。また、液晶領域の位置を精度よく配置できないために、液晶領域ごとの駆動電圧が異なり、そのため電気光学特性におけるしきい値の急峻性に欠け、かつ、相対的に駆動電圧が高くなっていた。さらに光の散乱能の低い小さい液晶領域が多数存在するために、相対的にコントラストが低くなるという問題点があった。

【0016】また、上述したごとく液晶領域の形状が均一でなく、かつ、基板表面に沿った方向における液晶領域の位置配置を規制することが難しいため、高精細な状態で大画面化することができないでいた。加えて、液晶表示素子を駆動させる方式が信号をオン・オフさせて平均化した値により駆動させるデューティ駆動方式である場合において、そのデューティ比を大きくすることができずにいた。

【0017】更に、高分子分散型の各液晶表示素子は、

6

配向処理を行うことが難しいという問題があった。その理由を以下に説明する。

【0018】配向処理方法としては、液晶表示素子の作製時のポリマー重合時に磁場、電場を印加することにより配向させる方法が提案されている（特開平3-52843号、およびLiquid crystal, Vol.5, No5, pp1477, (1989)）。しかし、この方法による場合は、ポリマー表面に直接配向処理を施していないために配向規制力が弱く、1方向にだけ液晶分子を配向させ得る方法であり、液晶を挟む2つの基板の両側で異なる方向に配向させることが必要なモード、例えばTNモード、STNモード等には応用できない。

【0019】また、他に提案された配向処理方法としては、配向処理を行った基板を用い、この基板の上に生成したポリマー壁を通して間接的に配向させる方法がある（17回 液晶討論会 講演予稿集 320頁）。しかし、この方法による場合には、絵素電極上の配向膜表面の上にポリマーが残ることが避けられず、直接に液晶分子を配向させることが困難であり、前者の方法と同様に配向規制力が著しく減じられ、実用上大きな問題となっている。

【0020】また、上述したように偏光板および配向処理を必要とする強誘電性液晶を液晶に用いた液晶表示素子では、自発分極を発現させるためにSmC\*（スメクティック）相が利用されるが、規則性がネマティック相に比べより結晶に近い状態であるために、衝撃に対して弱いことが問題となっている。この問題を解決するために強誘電性液晶を高分子中に分散させて衝撃を緩和することが考えられているが、高分子中で配向処理を行うことが難しく実用化に至っていない。

【0021】そこで、高分子中で強誘電性液晶を配向させる方法として、強誘電性液晶を高分子中に分散させたものをフィルム状に加工し、これを一方に延伸処理を施すことにより配向させる方法が提案されている（特開昭63-264721号～264724号）。しかし、この方法による場合には、液晶領域と高分子との界面が1絵素内に数多く存在するので、入射してくる直線偏光が散乱されて一部の光が脱偏光されるために、液晶表示素子の白濁レベルが低下してコントラストが低下するという問題があった。この問題は、偏光板を必要とする他の表示モード、例えばTNモード、STNモード、ECB（Electrically Controlled Birefringence：電界制御複屈折）モードでも同様に起こる。

【0022】加えて、高分子中に分散させた液晶を疑似固体化するに当たり、液晶の配向制御を行うことと、液晶と高分子との界面で起こる散乱による脱偏光によりコントラストが低下することが問題となる。つまり、配向については高分子分散型液晶表示素子では基板と液晶との間に高分子が存在するため、基板に対して配向処理を行うことができなかった。一方、液晶と高分子との界面

7

で起こる散乱については、絵素内に液晶と高分子の界面を少なくすればよいが、従来の方法では成り行きで液晶領域を作製しているため困難である。更に、強誘電性液晶を用いる液晶表示素子においては、使用する液晶相（スメクティック相）のもつ規制性の高さにより、耐衝撃性が弱くなるという別の問題がある。

【0023】なお、上述した第1～第5の方法により得られる液晶表示素子は散乱型のものであり、TNモード、STNモード、ECBモードなどの非散乱型の液晶表示素子には適用されていない。

【0024】本発明は、このような従来技術の問題を解決すべくなされたものであり、滴状の液晶領域が均一な径を有し、かつ、基板表面に沿った方向において規則正しく配置でき、これにより閾値特性が急峻であり、かつ、コントラストの優れた散乱型の液晶表示素子及びその製造方法を提供することを第1の目的とする。また、液晶領域の大きさを絵素に対して調整して液晶領域を形成した非散乱型の液晶表示素子及びその製造方法を提供することを第2の目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶表示素子は、絵素がマトリクス状に配された高分子分散型であり、かつ、散乱型である液晶表示素子において、電極をそれぞれ有する2つの基板の少なくとも一方が透明となっており、該2つの基板が電極側を内側にして対向配設され、対向する2つの基板の間に、両基板に到達する高分子を主体とする壁と、該壁で包囲された液晶を主体とする液晶領域とからなる表示媒体が挟持され、一つの液晶領域から隣接する液晶領域までの基板表面に沿った方向での距離（ピッチ） $a$ が該方向における絵素寸法内で、かつ、該距離の平均値 $b$ に対し $3b/2 > a > b/2$ となる液晶領域間が全体の80%以上である規則性を有するので、そのことにより上記第1の目的が達成される。

【0026】本発明の液晶表示素子の製造方法は、絵素がマトリクス状に配された高分子分散型であり、かつ、散乱型である液晶表示素子の製造方法において、少なくとも一方が透明であり、絵素となる電極を有する一対の基板が対向配設されている両基板間に、光硬化性の高分子材料と液晶材料との混合物を注入し、該混合物に対し、1つの絵素内に少なくとも一箇所が該絵素を中心とした該絵素面積の10倍の円内の最高照度に対し90%以下となる光強度分布で光を照射するので、そのことにより上記第1の目的が達成される。

【0027】上記高分子分散型であり、かつ、散乱型である液晶表示素子の製造方法において、前記絵素の大きさに比べ小さい規則性パターンを有するホトマスクを、少なくとも一方が透明である絵素となる電極を有する一対の基板で構成された液晶表示素子の透明基板側に被せ、該液晶表示素子間に該光硬化性高分子と液晶材料と

8

の混合物を注入し、光を該ホトマスク側から照射してもよい。

【0028】また、前記絵素となる電極の下に該絵素の大きさに比べて規則性パターンを有するホトマスクを設けた基板と、電極を有する基板とで構成された液晶表示素子中に、該光硬化性高分子と液晶材料との混合物を注入し、ホトマスクを設けた基板側から光を照射してもよい。

【0029】また、ホトマスクとしては、その規則性パターンを連続又は独立して形成してあり、該規則性パターンが少なくとも各絵素の30%以上の面積を覆うように構成されたものを使用することが可能である。或は、規則性パターンを連続又は独立して形成してあり、該パターンの最小繰り返し単位部分が $1\mu\text{m}$ 以上かつ $50\mu\text{m}$ 以下の直径の円内に収まる大きさであり、また該単位部分の中心から最も近い単位部分の中心までの離隔距離が $1\mu\text{m}$ 以上かつ $50\mu\text{m}$ 以下としてあるものの使用が可能である。

【0030】本発明の液晶表示素子は、絵素がマトリクス状に配された液晶表示素子において、電極をそれぞれ有する2つの基板の少なくとも一方が透明となっており、該2つの基板が電極側を内側にして対向配設され、対向する2つの基板の間に挟持された表示媒体が、高分子を主体とする壁と液晶を主体とする液晶領域とからなり、該壁が両基板に到達して形成され、該液晶領域が該壁で包囲されていると共に、両基板に接近し、その接近する部分を基板に対して平行となした平行部を有するので、そのことにより上記第2の目的が達成される。

【0031】液晶領域としては、1又は2以上の絵素に対して配設してもよい。また、絵素内に含まれる少なくとも1つの液晶領域としては、絵素の面積の30%以上の大きさとしてもよい。

【0032】また、絵素の長辺寸法が長い場合、例えば $200\mu\text{m}$ 以上の場合には、液晶領域の2個以上を1つの絵素内に、その全体または一部が含まれるように存在させるようにしてもよい。

【0033】また、液晶領域は、複数の液晶ドメインを有し、各液晶ドメインの配向方向が基板表面にほぼ平行な面上において高分子壁に沿った同心円状となっているようにしてもよい。また、液晶領域は、中央部に位置する内側液晶ドメインと、該内側液晶ドメインの外側を包囲して形成された高分子領域と、該高分子領域の外側を包囲して形成され、ディスクリネーションにて区切られた複数の外側液晶ドメインとからなり、各外側液晶ドメインの方向が基板表面にほぼ平行な面上において放射状となっているようにしてもよい。また、液晶領域は、ディスクリネーションにて区切られた複数の液晶ドメインとからなり、液晶ドメインの方向が基板表面にほぼ平行な面上において異なる方向に向いているようにしてもよい。また、液晶領域は、中央部に位置する高分子領域



と、該高分子領域の外側を包囲して形成され、ディスクリネーションにて区切られた複数の液晶ドメインとからなり、液晶ドメインの方向が基板表面にほぼ平行な面上において放射状となっているようにしてもよい。

【0034】液晶領域に含まれる複数の液晶分子は、螺旋ピッチを $15\mu\text{m}$ 以上、かつ $100\mu\text{m}$ 以下として設けてもよい。また、液晶領域の両平行部間の厚みと屈折率異方性との積を $0.4\mu\text{m}$ 以上、かつ $1.1\mu\text{m}$ 以下とし、両基板間の離隔距離を $3\mu\text{m}$ 以上、かつ $10\mu\text{m}$ 以下としてもよい。

【0035】また、一方の基板に遮光マスクを設けられ、該遮光マスクにより、基板に到達した壁部分を該壁部分の面積の少なくとも50%以上を覆うようにしてもよい。また、2つの基板に備わった電極の上にそれぞれ配向膜を形成してもよい。その配向膜は一軸配向膜でもよい。一軸配向膜としては、電極の上に斜方蒸着膜やラビング処理を施した有機配向膜のような一軸配向処理が施された配向膜が相当する。このとき、上下基板の電極間での短絡を防ぐために電気的に絶縁性をもつ層を、配向膜と電極との間に形成してもよい。

【0036】また、2つの基板には、表示モードに応じて偏光板を設けても設けなくてもよく、設ける場合であっても表示モードに応じて一方又は両方の基板の外側に偏光板を設けてもよい。

【0037】本発明の液晶表示素子の製造方法は、絵素がマトリクス状に配された液晶表示素子の製造方法において、少なくとも光硬化性的高分子材料と液晶材料とを含む混合物を、電極をそれぞれ有する2つの基板間に注入する工程と、該混合物の液晶領域形成部分に光強度を減じて光を混合物に照射し、両基板に到達して形成された高分子を含む材料からなる壁と、該壁で包囲され、かつ、両基板に接近し、その接近する部分を基板に対して平行となした平行部を有する液晶領域とからなる表示媒体を両基板間に形成する工程と、を含むので、そのことにより上記目的が達成される。

【0038】上記製造方法において、上記光強度を減じて光を照射する混合物部分を1又は2以上の絵素にわたる範囲となし、液晶領域を1又は2以上の絵素に対して配設するようにしてもよい。

【0039】また、混合物に対して絵素の大きさの30%以上の面積に相当する部分に光強度を減じて光を照射し、絵素内に含まれる少なくとも1つの液晶領域を絵素の面積の30%以上の大きさとしてもよい。

【0040】また、液晶領域の各液晶分子の配向方向を放射状に形成してもよい。その形成は、液晶領域形成用の複数の遮光部の中心部に透光孔が設けられたホトマスクを使用し、或は液晶領域形成用の遮光部の中心部に透光孔を有し、かつ、該遮光部に透光孔から放射状に設けられた透光スリットを有するホトマスクを使用し、混合物に該ホトマスク側から光を照射することによりでき

る。更には、混合物の液晶領域形成部分に光強度を減じ、かつ、照射期間と光非照射期間とを交互に設けて光を混合物に照射することによりできる。

【0041】また、混合物に光重合抑制効果を有する化合物を含んだものを使用することができる。

【0042】また、混合物を2つの基板間に注入する工程としては、一方の基板に該混合物を付着させた後で、2つの基板を貼り合わせるにより行ってもよい。

【0043】また、光強度を減じる手段としてホトマスクを使用する場合において、該ホトマスクは、2つの基板の一方の液晶層側に形成しておいたものを用いることができる。

【0044】

【作用】本発明では、少なくとも光硬化性的高分子材料と液晶材料とを含む混合物を、電極をそれぞれ有する2つの基板間に注入し、該混合物の液晶領域形成部分に光強度を減じて光を混合物に照射する。

【0045】これにより、まず照射領域にある光硬化性的高分子が反応して高分子壁用の核が形成され、その後、照射部で高分子の濃度が低下するために高分子の濃度勾配が形成され、その濃度勾配に沿って照射領域内にある未反応の高分子が照射領域に集まっていき重合して、高分子壁が形成される。また、高分子壁の形成がなされない部分に液晶領域が形成される。

【0046】この場合において、表示媒体における液晶領域の形成位置に応じて照射領域の位置を設定し、光を混合物に照射すると、その設定した照射領域に液晶領域が形成される。このとき、照射領域が比較的小さいホトマスク等を用いて光を混合物に照射すると、ほぼ球状をした液晶領域が照射領域に形成され、得られる液晶表示素子は散乱型となる。散乱モードの液晶領域を図2.2に示す。この液晶領域dは、1つの絵素bに対して多数形成され、しかも直径が非常に小さいものとなっている。

【0047】散乱モードとは、高分子に囲まれた液晶において散乱と透過状態を電気的にコントロールする液晶表示素子のことである。その原理は、電圧印加時に液晶分子の屈折率と高分子材料の屈折率とをほぼ一致させるように設定する。その場合、電圧印加時は、透明状態、電圧無印加時は、液晶分子が高分子壁との相互作用によりランダム配向状態となり、液晶の見かけ上の屈折率が上昇し、高分子壁との屈折率のミスマッチングにより散乱状態となるものである。

【0048】かかる場合において、光硬化性的高分子材料と液晶との混合物を、少なくとも一方が透明である2枚の電極基板間に注入し、絵素の大きさの少なくとも30%以上の面積に相当する部分で照射光強度を減じて、混合物に光を照射する。なお、照射光強度を減じる手段としては、ホトマスク等が相当し、ホトマスク等の側から光を照射すればよい。



【0049】すると、混合物の光が強く当たった部分では、高分子材料が硬化して両基板に到達する壁状となり、その壁で囲まれた部分に液晶領域が形成された状態となる。つまり、液晶領域が分散した状態で形成される。

【0050】一方、弱照射領域が比較的大きいホトマスク等を用いて光を混合物に照射すると、液晶領域が広くなって、両側の基板に接近した部分に基板表面と平行となった平行部を有する液晶領域が形成され、得られる液晶表示素子は非散乱型のものとなる。非散乱モードとは、上記のような屈折率の差により起こる散乱をできるだけ減少させ、液晶の分子配向の変化だけで表示を行うものである。液晶の分子配向の変化を取り出す方法としては、偏光板を用いて屈折率の変化を捕らえる方法(TN、ECBなど)と偏光板を用いず二色性色素を液晶中に添加したGH(ゲストホスト)モードなどがある。

【0051】この非散乱型の液晶表示素子において、ホトマスク等の照射光強度を減じる手段を適当な状態としておくことにより、各液晶領域を1つの絵素に対して、或は2以上の絵素に対して設けることができる。また、絵素が大きい場合であっても、液晶領域の全体または一部を1つの絵素に対して1又は2以上保有させることが可能となる。

【0052】また、光硬化性の高分子材料と液晶材料との均一混合物を、相対する2枚の基板の一方に滴下もしくは塗布後、2枚の基板を張り合わせ、しかる後に高分子材料を硬化させるようにしてもよい。

【0053】更に、液晶領域を各絵素毎に対して配設し、液晶層の一方側に設けた透光マスクを設け、該透光マスクが前記基板の一方に到達した壁部分を、該壁部分の面積の少なくとも50%以上を覆うようにすると、壁と液晶領域との界面で散乱した光が外部に漏れるのを抑制することができる。特に、透光マスクを液晶領域より光入射側に設ける場合は、入射光が壁と液晶領域との界面で散乱すること自体を抑制できる。

【0054】特に、ホトマスクを使用した場合、あらかじめ照射領域を限定することができ、液晶表示素子の各絵素に対して優先的に液晶領域を作製することができるので、1絵素内に複数の液晶領域を作製する場合についても、絵素外に高分子材料を多く配置することができ、コントラストを向上させやすいので好ましい。

【0055】なお、非散乱型の液晶表示素子の製造に際して、混合物の材質や照射条件などを変更することにより、光重合速度が変わって高分子と液晶との相分離速度の調整がなされる。

【0056】

①相分離速度、つまり光重合速度が速い場合

光照射領域から漏れた光により弱照射領域内でも高分子材料に光重合反応が起こり、弱照射領域でも複数の液晶領域が発生する。この場合は、図23に示すように、絵

素b内に存在する各液晶領域dが片方の基板上方から見て円形であり、その配向方向は高分子壁に沿って同心円状に、かつ、基板表面に対してほぼ平行となっている。かかる表示媒体に電場を印加すると、その電場印加時に中間調において液晶分子が立ち上がり方が全方位的になり、どの方向から見ても見かけ上の屈折率がほぼ同一となり、視野角の特性が改善されてコントラストが向上する。

【0057】

②相分離速度、つまり光重合速度が遅い場合

弱照射領域内での重合反応が減少し、液晶領域の形がホトマスクの透光部の形に近くなるが、弱照射領域にある光硬化性の高分子が高分子壁の重合が行われている箇所にまでは物質移動により到達できず、図24(a)、

(b)、(c)、又は(d)に示すように、絵素(弱照射領域)b内のほぼ中央に液晶領域dが発生すると共に、その外側に高分子領域fと別の液晶領域dが、別の液晶領域dを外側として形成され、別の液晶領域dが、例えばドーナツ状又は、一部が切れたC型の形状に形成される。

【0058】形成された液晶領域内の液晶は、中央部の円形液晶領域においては上記①と同様に配向しているが、周辺のドーナツ状又は、一部が切れたC型の液晶領域は、複数の液晶ドメイン(液晶領域間に高分子などの壁状物が存在しないが配向状態が異なる領域のことを示し、ドメイン間のディスクリネーションラインにより区別される)により構成され、複数のドメインによりドーナツ状又は一部が切れたC型の形状の中央部から放射線状に近い形状で配置されている。

【0059】この現象は、光硬化性高分子が物質移動しながら重合反応が起こるために液晶分子が高分子壁に垂直に配向しようとするために起こっており、更に液晶領域が大きくなった場合でも同様の現象が見られる。このような配向状態にある表示媒体に電場を印加した場合、中央部の円形液晶領域に対しては上記①と同様な現象となり、一方、ドーナツ状又は一部が切れたC型の形状部分についても液晶分子が起き上がる方向が各ドメイン間で異なり、上記①と同様の原理で視野角の特性、所謂視角特性が飛躍的に向上する。なお、この場合よりも光重合速度がもう少し速い場合には、図25に示すような液晶領域が得られる。図25においては、ホトマスクの弱照射領域bのエッジ部に対応する部分に複数の円形液晶部が互いに接したような液晶領域d2と、それに囲まれた領域に多数の円形液晶部d1が存在する。

【0060】

③相分離速度、つまり光重合速度がさらに遅い場合

弱照射領域内での高分子の残存が更に減少し、ほぼ弱照射領域と同様の液晶領域が作製されることになる。この場合、液晶領域内の液晶分子の配向は、図26(a)、(b)、(c)、又は(d)に示すように、複数のド

メインgによって構成され、かつ、ドメインg間のディスクリネーションラインhが高分子壁に垂直になるが、液晶領域dの中央部に島状部がないためランダムとなる。このとき、ホトマスクの弱照射領域（遮光部）bの中央部に透光孔を設けると、図27に示すように液晶領域dの中央部に高分子の島1を形成でき、この島1を中心に放射状に液晶ドメインgを配置することができる。

【0061】かかる表示媒体に電場を印加すると、液晶分子の動きは、上記②と同様であり、基板表面の垂直方向からの一定角の全方位から見て屈折率がほぼ同じになり、視角特性が改善される。この場合には、液晶領域の絵素に対する占有率が高くなり、コントラストを大きくできるので好ましい。

【0062】また、上記②および③の場合において、一例として混合物にカイラル剤を添加しておく、液晶領域に含まれる複数の液晶分子が図28に示すようになる。即ち、図28(b)に示すように液晶領域dを基板側から見ると、複数のドメインgが放射状となるものの、図28(a)に示すように各液晶分子jが基板表面に対してほぼ垂直な螺旋軸kの回りに螺旋状に配向された状態となる。より詳細に説明すると、図28(c)のI層部分を基板側から見た場合には、図28(c)のI層のようになり、図28(a)のII層、III層、IV層を基板側から見た場合には、図28(c)のII層、III層、IV層を基板側から見た場合には、図28(c)のII層、III層、IV層のようになる。なお、図28(a)に示す1はディスクリネーションラインを示す。

【0063】一方、カイラル剤を添加しない場合には、複数の液晶分子が、図29に示すようになる。即ち、図29(b)に示すように液晶領域dを基板側から見ると、複数のドメインgが放射状となるものの、図29(a)に示すように各液晶分子jが基板表面に対してほぼ垂直な軸の回りに一定方向に配向された状態となる。より詳細に説明すると、図29(a)のI層部分を基板側から見た場合には、図29(c)のI層のようになり、図29(a)のII層、III層、IV層を基板側から見た場合には、図29(c)のII層、III層、IV層のようになる。

【0064】但し、カイラル剤を添加し過ぎる場合には、図30(b)に示すように液晶領域dを基板側から見ると、複数のドメインgが放射状となるものの、図30(a)に示すように液晶分子の配向が螺旋状態となっても螺旋軸が基板表面に平行となる。尚、このような現象は、混合物にカイラル剤を添加した場合の他に、ネマティック液晶にコレステリック液晶を添加した場合などでも起こる。

【0065】

【実施例】以下、本発明について実施例に基づいて具体的に説明する。

【0066】（実施例1）本発明を散乱型の液晶表示素

子に適用した場合について説明する。

【0067】図1は本実施例の液晶表示素子を示す断面図である。この実施例においては、図示しないスペーサを間に介して2つの基板12、13が対向配設されている。一方の基板12は、ガラスからなり、ITOからなる絵素電極11が形成されている。もう一方の基板13は、ガラスからなり、一面上にホトマスク14が配置され、他面にITOからなる対向電極15が形成されている。

【0068】両基板12、13の間には、液晶材料と光硬化性をもつ高分子材料とを混合してなる混合物が封入されており、この混合物に紫外線光20を照射して高分子材料を硬化させた。硬化した後の両基板12、13の間には、高分子の壁17で液晶領域16が包囲された液晶層が得られた。

【0069】このようにして作製された高分子分散型液晶表示素子を次のようにして観察を行った。即ち、高分子分散型液晶表示素子を分断し、液体窒素中でセルを剥離し、アセトンで液晶材料を洗い流した後の高分子の壁17の水平断面をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ドットパターンと同じで規則性で、かつ、同程度の大きさで均一に描ったほぼ球状をした液晶領域16が形成されていることが確認された。

【0070】本実施例1にあつては、一つの液晶領域から隣接する液晶領域までの基板表面に沿った方向における距離aが、同方向における絵素寸法内であり、しかも前記距離の平均値bに対し、 $3b/2 > a > b/2$ となる液晶領域間が全体の80%以上である規則性を有するようにすることを1つの特徴としている。

【0071】本発明者らの検討結果によれば、照度変化を構成する強照度領域と弱照度領域のうち、弱照度領域の周期の大きさが $2\mu\text{m}$ より小さい場合、液晶領域径も $2\mu\text{m}$ より小さくなり、可視光により散乱しにくい液晶領域が多くなり電圧無印加時の光散乱が低下する。また、基板間の厚さとも微妙に関係しており、基板間の厚さより弱照度領域が小さいと、液晶領域が円形状のハニカム構造となり、やはり光散乱性が低下する原因となる。更に、電圧を印加した場合にも十分に透明化しないという問題を生じる。

【0072】逆に、弱照度領域が $50\mu\text{m}$ より大きい場合には、液晶領域も $50\mu\text{m}$ より大きくなり、基板間隔の大部分を液晶領域が占めることになり、電圧無印加時の光散乱特性のうち遮蔽性が低下するため好ましくないということが判明した。

【0073】従って、以上の判明した結果を考慮すると、本実施例1にあつては、弱照度領域の平均範囲としては、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上であり、かつ $50\mu\text{m}$ 以下であるようにし、更に望ましくは $3\mu\text{m}$ 以上であり、かつ $20\mu\text{m}$ 以下であるようにする。なお、 $20\mu\text{m}$ 以下とすると、光の波長に近い大きさの散乱源ほど散乱強度を強

くでき、散乱能の向上を図れる。

【0074】このように限定することで、一つの液晶領域から隣接する液晶領域までの基板表面に沿った方向における距離 $a$ が、同方向における絵素寸法内であり、しかも前記距離の平均値 $b$ に対し、 $3b/2 > a > b/2$ となる液晶領域間が全体の80%以上である規則性を有するようになる。つまり、液晶領域の規則性が増すようになる。その結果として、絵素部分に液晶層が規則的に配置され、散乱による脱偏光が抑えられる。なお、液晶領域の規則性としては、 $3b/2 > a > b/2$ となる液晶領域間が全体の90%以上とするのが好ましい。

【0075】また、混合物への光照射は、1つの絵素内に少なくとも一箇所が該絵素を中心とした該絵素面積の10倍の円内の最高照度に対し90%以下となる光強度分布で光を使用するのが好ましい。

【0076】また、弱照度領域の形状については、UV強度を局部的に低下させるものであればよい。本実施例では、特に限定しないが、円形、方形、台形、六角形、長方形、ひし形、文字型、曲線及び直線によって区切られた図形が該当する。また、これらの図形の一部をカットしたもの、これらの図形を組み合わせた図形、或は、これらの小形図形の集合体等が該当する。但し、集合体とする場合は、弱照度領域の平均径は、集合体の中心から最外郭までの距離とする。加えて、実施に際しては、これら図形から1種類以上選択して使用すればよく、液晶領域の均一性を上げるためには、できるだけ形状を1種に限定し揃えるのが好ましい。

【0077】また、本実施例の他の特徴は、液晶領域を基板表面に沿った水平方向に規則的に配列するところにある。この場合は、弱照度領域の配置が問題となる。弱照度領域の配置としては、各領域間の距離が $1\mu\text{m}$ より短くなると、弱照度領域が連続的で、かつ、照度部分が点状になり、本発明の液晶領域を規制する効果がなくなってしまう。

【0078】逆に、各領域間の距離が $50\mu\text{m}$ より長くなると、UV光をカットして液晶領域を制御できない領域が増加し、従来と同様なランダムな怪の液晶領域が生成する領域が多くなり本実施例の効果が薄れてしまう。

【0079】したがって、本実施例1にあっては、各領域間の距離としては $1\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ とする。より好ましくは、 $5\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ とする。なお、ホトマスクについても同様の規則性が要求される。

【0080】弱照度領域は、それぞれの領域が独立である必要はなく、末端でつながっていても差し支えなく、最もUV光をカットする領域が上記形状、配列をもっていてもよい。

【0081】液晶については、常温付近で液晶状態を示す有機物混合体であって、ネマチック液晶（2周波駆動用液晶、 $\Delta\epsilon < 0$ の液晶を含む）、コレステリック液晶（特に、可視光に選択反射特性を有する液晶）もしくは

はスメクチック液晶、強誘電性液晶（SmC'）、デスコティック液晶などが含まれる。これらの液晶は、混合してもよく、特にネマチック液晶若しくはコレステリック液晶の添加されたネマチック液晶が特性上好ましい。更に好ましくは、加工時に光重合反応を伴うため耐化反応性に優れた液晶が好ましい。具体的には、化合物中、フッ素原子などの官能基を有する液晶であり、ZLI-4801-000、ZLI-4801-001、ZLI-4792などである。

【0082】高分子材料については、混合物を形成すべく液晶材料と混合され、最終的に2枚の基板および液晶領域を支える壁となる物質であるため、その選定は重要である。本実施例において使用可能な高分子材料としては、光硬化性樹脂モノマーが相当し、更に他の高分子物質等でもよい。光硬化性樹脂モノマーとしては、例えば、C3以上の長鎖アルキル基または芳香環を有するアクリル酸およびアクリル酸エステルがある。更には、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ステリアル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソアミル、 $n$ -ブチルメタクリレート、 $n$ -ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -ステアシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレートがある。

【0083】また、ポリマーの物理的強度を高めるために2官能以上の多官能性樹脂、例えば、ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレートなども使用できる。

【0084】更に、使用可能なものとしては、上述したモノマーをハロゲン化、特に塩素化やフッ素化した樹脂がある。このような材料としては、例えば2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサクロロブチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルアクリレート、パーフルオロオクチルエチルアクリレートが挙げられる。

【0085】以上述べた高分子材料は、単独で使用しても良く、或は2種以上混合して用いてもよい。また、上述したモノマーに、必要に応じて塩素およびフッ素化されたポリマーやオリゴマーを混合して用いてもよい。

【0086】なお、スイッチング素子としてTFT(thin film transistor)を使用する場合には、液晶材料だけでなく高分子樹脂にも電気絶縁性が要求されるため、未硬化状態でも高分子樹脂の比抵抗が、 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$

m以上であるものを使用するのが好ましい。

【0087】これらの液晶材料及び高分子材料の組み合わせに当り、従来の光重合相分離法で高分子分散型液晶表示素子を作製したときに、作製された液晶領域の径が、本実施例で使用するホトマスクのドット径よりも大きくすることが好ましく、また、逆に小さい場合でもUV光強度を弱めたり、光硬化触媒の添加量を抑えたりすることにより使用することができる。なお、ホトマスクの位置は表示素子の内外どちらでもよく、UV光に規則的にむらを形成できればよい。

【0088】以下に、本実施例1についての具体例を説明する。

【0089】[具体例1] 一方がITO（酸化インジウムおよび酸化スズの混合物）からなる絵素電極11が形成されたガラス基板12（日本板ガラス製ITO-500オングストローム付きプリントガラス）であり、他方がガラス基板13の一面上に図1に示すアルミニウム製ドットパターン（直径10μmの円形で、中心間の距離が15μmで昇目型配置）を有するホトマスク14を配置し、他面にITOを500オングストローム蒸着してなる対向電極15が形成されたガラス基板である2枚の基板を用い、12μmのスペーサーを介してセルを作製した。

【0090】次に、作製したセルに、0.1gのトリメチロールプロパントリメタクリレートと、0.9gの2-エチルヘキシルアクリレートと、4gのZLI-4792（メルク社製）に0.03gの光硬化性触媒Irgacure184（チバガイギー製）を混合したものとを、均一に混合した後に注入する。その後、ホトマスク14側から平行光線を得られる高圧水銀ランプを用いて20mW/cm<sup>2</sup>の照度で2分間紫外線20を照射して樹脂を硬化させ、高分子分散型液晶表示素子とした。セル内には高分子の壁17に、ホトマスク14によって制御された液晶領域16が規則正しく形成された。

【0091】作製された高分子分散型液晶表示素子を観察した結果、均一性の指標である、一つの液晶領域から隣接する液晶領域までの基板表面に沿った方向における距離aが、同方向における絵素寸法内であり、しかも前記距離の平均値bに対し、 $3b/2 > a > b/2$ となる液晶領域間が全体の95%であった。

【0092】この高分子分散型液晶表示素子の電気光学特性は、光透過率が電圧を過剰に高電圧にしたときの飽和透過率T<sub>∞</sub>から電圧無印加時の透過率T<sub>0</sub>を引いた値の10%透過率が上昇したときの印加電圧V<sub>10</sub>が4.3V、90%透過率が上昇し、時の印加電圧V<sub>90</sub>が5.1Vであり、従来の高分子分散型液晶表示素子に較べて駆動電圧が低く、且つ、すばらしい峻峻性（ $\alpha = V_{90}/V_{10} = 1.18$ ）を有した特性であった。さらに、この高分子分散型液晶表示素子に前後に偏光板を直交ニコルになるように配置した。これによって、電圧印加時に黒状

態、電圧無印時に白状態となり良好な白黒表示が達成された。

【0093】この具体例1に対し、以下のような比較例1の液晶表示素子を作製した。この比較例1の液晶表示素子は、具体例1のホトマスク14付き基板13に変え、他方の基板12と同じITO付きガラス（日本板ガラス製ITO-500オングストローム付きプリントガラス）を用い、具体例1と同様に高分子分散型液晶表示素子を作製した。

10 【0094】この比較例1の液晶表示素子は、SEMで観察したところ、液晶領域径及び形状がランダムであることが確認された。均一性の指標である、一つの液晶領域から隣接する液晶領域までの基板表面に沿った方向における距離aが、同方向における絵素寸法内であり、しかも前記距離の平均値bに対し、 $3b/2 > a > b/2$ となる液晶領域間が全体の65%であった。また、電気光学特性は、V<sub>10</sub>が7.5V、V<sub>90</sub>が13.7Vであり、 $\alpha = 1.83$ であった。

20 【0095】[具体例2] 具体例1の両方のガラス基板12及び13を125μm厚のITO付きPETフィルムに代え、12μmのスペーサーを2枚のPETフィルムの間に入れセルを構成し、具体例1と同じ材料をセル中に注入した。続いて、具体例1と同様のドットパターンを有するホトマスクをマスク像がPETフィルムに接するように置き、マスクごしに具体例1と同様にUV光照射を行って、高分子分散型の液晶表示素子を得た。

30 【0096】得られた高分子分散型液晶表示素子をSEMで分析し、液体窒素中でセルを剥離してアセトンで液晶材料を洗い流した後の高分子の壁の水平断面を観察した。その結果、ドットパターンと同じで規則性で、かつ、同程度の大きさで均一に描った液晶領域が作製されていることが確認された。また、均一性の指標である、一つの液晶領域から隣接する液晶領域までの基板表面に沿った方向における距離aが、同方向における絵素寸法内であり、しかも前記距離の平均値bに対し、 $3b/2 > a > b/2$ となる液晶領域間が全体の97%であった。更に、電気光学特性は、V<sub>10</sub>が4.6Vであり、90%透過率が上昇した時の印加電圧V<sub>90</sub>が5.8Vであった。よって、従来の高分子分散型液晶表示素子に較べて駆動電圧が低く、且つ、すばらしい峻峻性（ $\alpha = V_{90}/V_{10} = 1.26$ ）をもつ特性を確保することができた。

40 【0097】この具体例2に対し、以下のような比較例2の液晶表示素子を作製した。この比較例2の液晶表示素子は、ホトマスク14を被せずにUV光照射することを除いて、他を具体例2と同様にして高分子分散型液晶表示素子を作製した。作製した高分子分散型液晶表示素子中のポリマーマトリックスの形状は、ランダムな形状となっている。均一性の指標である、一つの液晶領域から隣接する液晶領域までの基板表面に沿った方向にお

る距離(ピッチ)  $a$  が、同方向における絵素寸法内であり、しかも前記距離の平均値  $b$  に対し、 $3b/2 > a > b/2$  となる液晶領域間が全体の67%であった。また、電気光学特性は、 $V_{10}$  が7.7V、 $V_{90}$  が14.3Vであり、 $\alpha = 1.85$ であった。

【0098】なお、ホトマスクとしては、その規則性パターンを連続又は独立して形成してあり、該パターンの最小繰り返し単位部分が $1\mu\text{m}$ 以上かつ $50\mu\text{m}$ 以下の直径の円内に収まる大きさであり、また該単位部分の中心から最も近い単位部分の中心までの離隔距離が $1\mu\text{m}$ 以上かつ $50\mu\text{m}$ 以下としてあるものの使用が可能である。

【0099】上述したように本実施例1による場合は、均一な径の液晶領域が基板表面に沿って規則正しく配置された、高分子分散型の液晶表示素子を少ない工程で歩留り良く作製し得る。この方法は、基板の配向処理による液晶の配向処理を可能とし、従来使用されている様々な表示モードで作動し得る液晶表示素子を作製でき、応用範囲は極めて広い。

【0100】また、得られる液晶表示素子は、高分子分散型ではない従来の液晶表示素子と比較しても遜色のない性能を有している。更に、絵素電極に対する液晶領域の数および形状を自由に变化できるため、従来の高分子分散型液晶表示素子では行えなかった、液晶領域と高分子からなる壁との界面で起こる光散乱強度の制御、駆動電圧の調整あるいは画面の高精細化等が可能となる。更に、液晶領域の径が均一であるために、閾値特性が急峻となり、高精細でハイコントラストの表示が可能となる。加えて、前述のようにして遮光マスクを設けた場合には、前記界面で生じる散乱を抑制でき、よりコントラスト特性の向上を図れる。更には、高デューティ比の単純マトリックス駆動に対しても使用可能性がある。このような液晶表示素子は、例えばプロジェクションテレビ、パソコン等の表面ディスプレイ装置、シャッター効果を利用した表示板、窓、扉、壁等に利用することができる。特に、バックライトを使用しない直視型高分子分散型液晶表示素子にも利用することができる。

【0101】(実施例2) 本実施例2以降は本発明を非散乱型液晶表示素子に適用した場合である。

【0102】図2に基づいて本実施例2に係る液晶表示素子の製造方法を説明する。先ず、図2(a)に示すように、アクティブマトリクス基板1と対向基板3とを対向させ、対向する2つの基板1、3の間に液晶材料と、光硬化性の高分子原料からなる混合物5を封入する。図に示す上側のアクティブマトリクス基板1は透明であり、その内面側には絵素電極2が形成されている。一方の対向基板3の内面には、全面にわたり対向電極4が形成されている。

【0103】次に、アクティブマトリクス基板1の上に、ガラス板6の表面にホトマスク7が形成されたもの

を載置し、ホトマスク7側から混合物5に向けて紫外線(UV)光10を照射する。これにより、図2(b)に示すように、高分子樹脂からなる壁8と、その壁8で包囲された液晶領域9とが形成される。この形成は、UV強度の強い部分では重合速度が速くポリマーが速く析出し、共存している液晶分子を光強度の低い部分へと押し出し、その結果、UV強度の低い部分に液晶領域9が生成する。液晶領域9は、基板1、3に接近した部分が基板1、3の表面と平行な平行部を有している。

【0104】このようにして製造された本発明に係る液晶表示素子は、ホトマスク7で覆われている部分には液晶領域9が形成され、ホトマスク7で覆われていない部分には高分子樹脂からなる壁8が形成される。即ち、液晶領域9と高分子樹脂からなる壁8とが明瞭に分離されて形成される。

【0105】上述したように液晶領域9に平行部を設けるのは、液晶領域と高分子壁との境界を絵素の外側に位置させて、各部で屈折率に変化の少ない液晶領域9内だけに入射光を通過させることにより、散乱能の低下を図るためである。この場合、平行部は、大きい程効果的である。

【0106】また、壁8が両基板1と3に達して形成されているので、両基板1と3とが強固に壁8にて保持され、耐ショック性が向上する。更には、基板1、3を立てた状態で液晶表示素子を使用しても液晶の重みにより両基板1、3間の上側の隙間が下側の隙間よりも広くなることを抑制できる。特に、基板としてフィルム状のものを使用する場合に効果がある。

【0107】本実施例2により実際に形成された液晶領域の形状は、液晶表示素子を2枚に剥し、液晶分子を溶剤で除去し、残った壁8からなるポリマーマトリクスをSEM(走査型電子顕微鏡)により、観察・確認できる。なお、SEM観察用サンプル作製時に構造が破壊される部分もあるため、サンプル内で最も規則性の優れている20個の液晶領域を選んで、ポリマーマトリクスを観察するのが好ましい。図3は、壁8と液晶領域9とが相分離している状態を顕微鏡で観察することにより得られた図である。この図より理解されるように、ホトマスクにより遮光されている領域には高分子からなる壁8は形成されず、一方、紫外線の照射されている領域とその近傍には壁8が形成されていることが確認された。但し、この壁8には、小さな液晶領域が形成されていることがある。

【0108】以下に、本実施例に適用される各部の構成や、変形例などについて説明する。

(ホトマスクなどの光規制手段) 本発明者らの検討結果によれば、照度むらを形成する強照度領域と弱照度領域とのうち、弱照度領域の大きさが絵素の面積の30%以下の大きさのものを使用すると、生成する液晶領域も絵素の面積の30%以下の大きさとなることが判明した。



この場合には、1つの絵素内に液晶領域と高分子の壁との界面が多く存在するようになり、散乱によるコントラストの低下が大きくなり、実用的ではない。

【0109】よって、絵素内に含まれる少なくとも1つの液晶領域が絵素の面積の30%以上の大きさに限定した。

【0110】そこで、本実施例は、図2(b)に示すように液晶領域9の大きさは絵素電極2と同じ程度の大きさとする。このようにすると、絵素部分に液晶領域9のみを形成でき、基板に配向膜を設けておくことにより液晶領域9の配向方向を設定できる。また、このようにするのは、開口率の点からも好ましい。

【0111】また、本実施例は、基板表面に沿って液晶領域9を規則的に、即ち各絵素に対応して配列するのが好ましい。この場合、図4に示すように、液晶領域9を形成するための弱照度領域の配置は、絵素9aの配列ピッチに合わせるのがよく、1絵素内に1弱照度領域を配置するのが好ましい。或は、図5に示すように、弱照度領域を2つの絵素9aにわたって、又は3以上の絵素9aにわたって配置してもよい。更に、各弱照度領域は、それぞれの領域が完全に分離している必要はなく、末端部でつながっていても差し支えなく、UV照射光を効果的に遮断する領域が後述する形状や配列をもっていればよい。

【0112】更に、図6に示すように、散乱光の原因となる液晶領域9と高分子からなる壁8との界面を絵素内で少なくなるようにするためには、絵素電極2の大きさよりも大きい弱照度領域を作り出すのが好ましい。このとき、絵素以外の部分のみにUV光が照射されるような光規制手段を使用するとよい。特に、その光規制手段としてはホトマスクを使用するとよく、絵素内での光散乱強度を低下させ、液晶表示素子のコントラストを向上させることが可能となる。

【0113】ホトマスクの弱照度領域の形状は、絵素の30%以上の部分のUV強度を局所的に低下させ得ればよい。特に限定しないが、円形、方形、台形、六角形、長方形、ひし形、文字型、曲線および直線によって区切られた図形等が相当する。加えて、これら図形の一部をカットしたもの、これら図形を組み合わせた図形、およびこれらの小形図形の集合体等も相当する。実施に際しては、これら図形から1種類以上選択して使用すればよく、液晶領域の均一性を向上するためには形状を1種に限定するのが好ましい。

【0114】本実施例においては、ホトマスクに代えて、他の光規制手段を用いることができる。例えば、規則的なUV強度の分布を形成することが可能なマイクロレンズ、干渉板などを用いることができる。また、このような光規制手段は、液晶表示素子の内外どちらに存在させても良く、UV照射光に規則的に強弱を付与できればよい。但し、ホトマスクを使用する際は、液晶層とホ

トマスクとの距離を大きくすると、ホトマスクを経た光により像がぼやけて弱照度領域が不明瞭となり、本発明の効果が減少するため、できるだけ液晶層に近付けるのが好ましい。

【0115】(照射光) 本実施例に使用するUV光としては、ビーム光やライン光などを使用できるが、できるだけ平行光線であることが望ましい。但し、強誘電性液晶を使用する液晶表示素子の場合には、平行度の少し悪い照射光を使用しても良い。即ち、強誘電性液晶を使用する液晶表示素子の場合には、耐衝撃性を向上させる必要があり、そのためには液晶領域の周りに緩衝体として、更に小さな液晶領域を配置することが効果的であるからである。平行度の少し悪い照射光を使用する代わりに、ホトマスクなどの光規制手段の端部をぼかしたり、ホトマスクを故意にセル本体から離したりしても良い。なお、本実施例は、UV光だけでなく、UV光を含んだ光一般を用いることができる。

【0116】また、本実施例にあつては、必要な液晶領域径とはほぼ同程度の規則的な弱照度領域を有する分布の光を照射する場合は、高分子樹脂を規則的に光重合させ、均一な液晶領域を基板表面に沿った方向において規則的に配置することが可能となる。

【0117】(液晶層の最適厚) 表示モードによって液晶層の最適厚は異なる。

【0118】(混合物の基板間への注入方法) 本実施例にあつては、液晶材料と光硬化性の高分子樹脂との混合物を基板間に入れる方法としては、従来の一般的な方法により2枚の基板を張り合わせた後、両基板の間に混合物を注入するようにしてもよい。或は、2枚の基板を貼り合わせる前に、一方の基板上に混合物を滴下もしくは塗布し、その状態においてUV光を照射して高分子樹脂を硬化させ、その後2枚の基板を接着するという方法を採用してもよい。後者の方法による場合には、液晶層の厚みを制御するためのスペーサ等を不要にできるという利点がある。

【0119】或は、図7(正面図)及び図8(断面図)に示す注入方法を使用できる。この注入方法は、対向配設された2枚の基板51、52の間がシールドされたセルにおいて一方の基板52に少なくとも2つの開口孔52a、52bを設け、その開口孔52a、52bの一つ52aから吸引を行い、その吸引により他の開口孔52bより注入用の混合物を、図9に示す注入器53を用いてセル内に挿入させるようにしてもよい。この場合において、開口孔を設ける箇所は、基板の片方に1つ以上を設け、残りをシールド部分に設けるようにしてもよい。また、吸引を行う開口孔の外部から真空引きを行うようにしてもよい。その場合の減圧度については、吸引を行う開口孔において200Pa以上であり、かつ大気圧以下とするのが好ましい。また、開口孔の一つから加圧すると共に、その加圧用の開口孔から混合物を注入するよ

うにしてもよい。その場合の加圧度については、大気圧から10<sup>6</sup>Pa迄の任意の圧力を使用することが好ましい。

【0120】(配向処理方法)本実施例で使用し得る配向処理方法としては、例えばポリイミドなどの高分子材料や無機材料を基板表面に塗布した後、布で擦るラビング法や、表面張力の低い界面活性化合物を塗布する垂直配向法、或はSiO<sub>2</sub>などの斜め蒸着による斜め配向法等が相当する。

【0121】(配向膜)本実施例にあっては、基板に配向膜を有するものを使用することができる。この場合には、図10(a)、(b)に示したように配向膜8aと液晶領域9の液晶分子とが直接接触した状態にでき、これにより液晶分子の配向が可能となる。

(高分子材料)混合物を形成すべく液晶材料と混合される高分子材料は、最終的に2枚の基板および液晶領域を支える壁となる物質であるため、その選定は重要である。

【0122】本実施例において使用可能な高分子材料としては、光硬化性樹脂モノマーが相当し、更に他の重合可能な高分子物質等でもよい。光硬化性樹脂モノマーとしては、例えば、C3以上の長鎖アルキル基または芳香環を有するアクリル酸およびアクリル酸エステルがある。更には、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ステリアル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソアミル、n-ブチルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレートがある。

【0123】また、ポリマーの物理的強度を高めるために2官能以上の多官能性樹脂、例えば、ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレートなども使用できる。

【0124】更に、使用可能なものとしては、上述したモノマーをハロゲン化、特に塩素化やフッ素化した樹脂がある。このような材料としては、例えば2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4-ヘキサクロロブチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロブチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルアクリレート、パーフルオロオクチルエチルアクリレートが挙げられる。

【0125】以上述べた高分子材料は、単独で使用しても良く、或は2種以上混合して用いてもよい。また、上

述したモノマーに、必要に応じて塩素およびフッ素化されたポリマーやオリゴマーを、或は光重合開始剤を混合して用いてもよい。

【0126】なお、スイッチング素子としてTFT(thin film transistor)を使用する場合には、液晶材料だけでなく高分子樹脂にも電気絶縁性が要求されるため、未硬化状態でも高分子樹脂の比抵抗が、1×10<sup>12</sup>Ω・cm以上であるものを使用するのが好ましい。

【0127】(液晶)本実施例において使用し得る液晶としては、常温付近で液晶状態を示す有機物あるいは有機物混合物であって、ネマチック液晶、コレステリック液晶もしくはスメクチック液晶、強誘電性液晶、デスコティック液晶などが含まれる。

【0128】その強誘電性液晶としては、分子内に剛直なコア部分と光学活性部分とを有する直鎖状分子などが使用できる。さらに、これらの強誘電性液晶材料中に多色性染料を添加したゲスト-ホスト型液晶表示素子とすることにより、該素子を一枚の偏光板と組み合わせることで液晶表示素子を構成することができる。また、強誘電性液晶プレポリマーとしては、前記強誘電性液晶の一部に重合性官能基を結合させた化合物が使用できる。重合性官能基としては、アクリレート、メタアクリレート、エポキシ基などのが利用できる。強誘電性液晶性プレポリマーの具体例としては、特開昭63-280742号、特開昭63-264629号、特開昭62-277412号などに開示されている化合物などがある。さらに、素子の応答速度を損なわない程度に液晶性でない硬化性樹脂を添加してもよい。

【0129】これらの液晶材料は、2以上の液晶を混合したものであっても良く、特にネマチック液晶もしくはコレステリック液晶の添加されたネマチック液晶が特性上好ましい。更には、液晶領域の作製時に光重合反応を伴うため、重合反応時に変性が起こらない耐化学反応性に優れた液晶材料であるのが好ましく、例えば化合物中にフッ素原子などの不活性な置換基を有する液晶が好適である。このような性質を有しているものとしては、特にこれらには限定されないが、メルク社から市販されているZLI-4801-000、ZLI-4801-001、ZLI-4792等が挙げられる。

【0130】(液晶領域の形成条件)散乱、非散乱モードの液晶領域を区別して形成するのは難しいが、基本的には、液晶領域をセル内で20μmより小さく、絵素内で均一に形成した場合に、散乱モードに適した液晶表示素子となり、一方、非散乱モードの液晶表示素子の場合、基板と平行な平行部を大型とした液晶領域にすることにより、非散乱モードの液晶表示素子とできる。

【0131】液晶領域の大きさは、弱照射領域(ホトマスク)の形状、光照射装置の光線平行度、および光重合反応速度に相互に依存している。弱照射領域の形状は、液晶領域の大きさを決定する重要な因子であり、弱照射



領域の形状設定により液晶領域の輪郭がほぼ決定される。

【0132】光照射装置の光線平行度は、例えばホトマスクの形状を液晶と光硬化性樹脂と光開始剤の混合物に忠実に照射できるか否かを左右する因子であると同時に、光照射領域から弱照射領域への光の漏れ量に影響を与える。このような漏れ光により弱照射領域内に存在する光硬化性樹脂が光照射領域に移動する前に硬化反応を起こし、その結果として弱照射領域内に散乱モードに好適な小さな液晶領域が形成されてしまう。

【0133】光重合反応速度については、重合速度が極端に速い場合、微細な漏れ光に対しても重合反応が起こり、弱照射領域内で高分子壁が形成されてしまう。重合反応速度を決定する因子としては、光開始剤の添加量、光照射強度および高分子樹脂の種類などが挙げられる。

【0134】(表示モード) 本実施例にあっては、作製された液晶表示素子を2枚の偏光板で挟む構成とすることにより、ハイコントラストで駆動電圧特性の急峻なTNモード、STNモード、ECBモード、ゲストホストモードの液晶表示素子や、強誘電性液晶表示素子などを作製することができる。一方の基板側にのみ1つの偏光板を設けてもよい。つまり、強誘電性液晶に二色性色素を添加した液晶において、電気的に配向方向を制御することによって、光の偏光面を変化させる場合には片方の基板側の偏光板は省略できる。

【0135】(配向制御力) 本発明のように液晶分子と光硬化性樹脂との混合物に光の強弱をつけて光照射する場合、液晶領域でも基板表面上にうっすらと高分子膜が残ることがあり、基板上の配向膜による配向制御能力を弱らせてしまう。完全に基板上の配向膜による配向制御能力をなくならせる場合には、具体例の中で具体的に述べるように光照射条件に起因する配向形態となる。具体的には、液晶領域内のドメインの放射線状またはランダムに配向した構造になり、電圧印加時に液晶分子の立ち上がり方がどの方位から見てもほぼ同一になるため視野角特性が改善される効果がある。この場合、配向膜は、なくても良く製造工程(配向膜塗布、ラビング処理、洗浄など)を大幅に省略することができ産業上有意義である。

【0136】配向規制能力の高い垂直配向膜を用いた場合は、配向規制力が残り、液晶分子はセルに対して垂直に立ったホメオトロピック状態となる。この場合も電圧印加時に液晶分子と高分子材料の相互作用があるため液晶分子の立ち上がり方が各壁方向となり、どの方向から見てもほぼ同一の屈折率となるために視野角特性が改善される効果がある。

【0137】強誘電性液晶のように液晶の配向能力の高い材料を使用した場合、配向制御能力の弱められた本発明の場合でも基板の配向状態に従って配向することが確認された。

【0138】(その他) 本実施例の液晶表示素子にあっては、特に限定しないが、駆動方式としては、単純マトリックス駆動方式、或はTFT、MIMなどのアクティブ駆動方式等が採用できる。

【0139】更に、本実施例の液晶表示素子にあっては、カラーフィルターを絵素上に配置してカラー表示することも可能である。

【0140】以下に本実施例2の具体例を示す。

【0141】【具体例3】厚みが0.25mmのPETフィルム上に、厚みが50nmのITO(酸化インジウムおよび酸化スズの混合物)からなる電極線を複数本形成して2枚1組の基板を作製する。この電極線の幅は200 $\mu$ m、隣合う電極線間の隙間は50 $\mu$ m、電極線の本数は20本とした。かかる一組の基板にポリイミド(SE150:日産化学製)をスピンコート法により塗布し、ナイロン布を用いて一方向にラビング処理を行い配向膜を形成した。

【0142】上記処理を行った2枚の基板を電極線が互いに直交するように組み合わせ、その間に6 $\mu$ mのスペーサーを挿入し、両基板の間の隙間を一定に保持してセルを作製した。

【0143】作製されたセルの上に、図4に示すように各絵素9a部分を遮光する状態でホトマスクを配置した。なお、セル中には、トリメチロールプロパントリメタクリレート0.1gと、2-エチルヘキシルアクリレート0.9gと、液晶材料ZLI-3700-000(メルク社製)にCN(コレステリック ノナネート)を0.3%添加した混合物4gと、光硬化性触媒であるIrgacure184(チバガイギー製)0.03gとを均一に混合したものを注入しておく。

【0144】次に、平行光線が得られる高圧水銀ランプを用い、10mW/cm<sup>2</sup>の照射強度で2分間、ホトマスク側から紫外線を照射し、液晶材料と高分子材料とからなる混合物を硬化させた。

【0145】以上のようにして作製された液晶表示素子を分析し、液体窒素中で液晶表示素子を剥離してアセトンで液晶材料を洗い流した後、液晶層部分をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察した。その結果、ホトマスクのドットパターン及び絵素パターンと同じ規則性を有し、かつ、ドットパターンと同程度の大きさで均一に揃った液晶領域が形成されていることが確認された。

【0146】また、同様にして作製された別の液晶表示素子に偏光板を、配向方向と偏光板の偏光方向とを一致させて貼り合わせ高分子マトリックス型TN液晶表示素子を作製した。

【0147】表1は、作製された液晶表示素子のコントラスト特性を、従来法により作製した比較例3、4と併せて示している。なお、比較例3の液晶表示素子は、具体例3の基板に代えてITO付きガラス(日本板ガラス製ITO-50nm付きフリントガラス)を用い、具体例3と同様にしてセルを作製し、このセルに具体例3と同様の

液晶材料を注入し、セルの配向方向に偏光方向を合わせて偏光板を貼り合わせて作製した従来構成のTN液晶表示素子である。また、比較例4の液晶表示素子は、具体例3と同様にセルを作製し、具体例3と同様の液晶と光硬化性樹脂との混合物を注入した後、ホトマスクなし\*

\*で、具体例3と同様のUV照射を行って作製されたTN型高分子分散型液晶表示素子である。

【0148】

【表1】

コントラスト特性の比較

	具体例3	比較例3	比較例4
コントラスト	38	41	9

【0149】表1より理解されるように、本発明の具体例3は、従来法のTN型液晶表示素子である比較例3と電気光学特性的に遜色ないことが判った。従来の高分子分散型液晶表示素子である比較例4と比べると、絵素内での散乱が極めて少ないためにコントラストが高くなっている。また、具体例3の液晶表示素子においては、前述したように、2つの基板が壁で強固に保持されているので、PETフィルムを用いた基板を使用することができる。このPETフィルムの代わりに、他のプラスチックフィルムまたはガラス基板を使用しても、効果は全く同様であった。

【具体例4】具体例3と同様の基板を使い、この基板上にサイトップ（旭ガラス製）を0.2μm厚になるようにスピコート法で塗布した。次に、具体例3と同様に、2枚の間にスペーサーを入れてセルを作製した。次に、具体例3と同様のホトマスクを具体例3と同様に設置した。また、セル中に、トリメチロールプロパントリメタクレート0.1gと、n-ラウリルアクレリート0.9gと、液晶材料（ZLI-4788-000：メルク社製）4gと、光硬化性触媒Irgacure184（チバガイギー製）0.03gとを均一に混合したものを注入した。

【0150】次に、平行光線が得られる高圧水銀ランプを用い、10mW/cm<sup>2</sup>の照射強度で2分間、ホトマスク側から紫外線を照射して、混合物を硬化させた。

【0151】得られたセルを分断し、液体窒素中でセルを剥離してアセトンで液晶材料を洗い流した後、液晶層をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察したところ、ホトマスクのドットパターン及び絵素パターンと同じ規則性を有し、かつドットパターンと同程度の大きさで均一に描った液晶領域が作製されていることが確認された。また、同様にして作製した別の液晶表示素子に、偏光面が互いに直交するように偏光板を貼り合わせ、高分子分散型ECB液晶表示素子を作製した。

【0152】通常のECB液晶表示素子は、図11

(a)に示すように、電圧無印加時に液晶分子eを数度※

コントラスト特性の比較

	具体例4	比較例5	比較例6
コントラスト	32	35	8

【0155】表2より理解されるように、本発明の具体例4は、従来法によるECB液晶表示素子である比較例

10※のチルト角を持ったホメオトロピック配向とさせているため、図11(b)に示すように、電圧印加時に液晶分子eが同方向に倒れて行くために方向によって見かけ上の屈折率が異なり、リターゼーション( $\Delta n \cdot d : \Delta n$ は液晶分子の複屈折、dは液晶セルの厚み)が変化し、見る位置によって白黒状態が反転する反転現象やコントラストむらが発生する。これに対し、本発明のように液晶と光硬化性樹脂の混合物に照射強度分布を持った光により硬化する場合、基板と液晶との中間にごく薄い高分子層が形成されて基板の配向規制力が弱められるが、この具体例のように配向規制力が強い垂直配向膜を用いた場合、液晶分子がホメオトロピック配向になることが確認された。すなわち、図12(a)に示すように液晶分子eがセルに対して垂直に立っていることが観察された。さらに該セルに電場を印加したとき、図12(b)に示すように液晶と高分子壁との相互作用により液晶分子eが各壁方向に倒れるため倒れる方向性がランダムになり、セルの垂直方向からの一定角の全方向から見て屈折率がほぼ同じになり視角特性が大幅に改善される。

【0153】表2は、作製された液晶表示素子のコントラスト特性を、従来法による比較例5、6のものと併せて示している。なお、比較例5の液晶表示素子は、具体例4の基板に代えてITO付きガラス（日本板硝子製ITO-50 nm付きフリントガラス）を用い、具体例4と同様にセルを作製し、具体例4と同じ液晶材料ZLI-4788-000を注入し、セルに偏光板の偏光方向が互いに直交するように偏光板を貼り合わせて作製された従来のECB液晶表示素子である。また、比較例6の液晶表示素子は、具体例4と同様にセルを作製し、具体例4と同様の液晶と光硬化性樹脂との混合物を注入した後、ホトマスクなしで、具体例4と同様のUV照射を行って作製されたECB型高分子分散型液晶表示素子である。

【0154】

【表2】

5と電気光学特性的に遜色ないことが確認された。従来例5の高分子分散型液晶表示素子である比較例6と比べると

と、絵素内での散乱が極めて少ないためにコントラストが高くなっている。視野角特性については、比較例5は角度を変えて見ると、反転現象が起り、具体例4では起こらず、視野角が広い。また、具体例4でも、PETフィルムを用いた基板を使用することができる。このPETフィルムの代わりに、他のプラスチックフィルムまたはガラス基板を使用しても効果は全く同様であった。

【0156】【具体例5】2枚のガラス基板上に蒸着法により膜厚約100 nmのITO膜を形成し、ウェットエッチング法により、複数の電極線が平行に設けられた基板を形成した。このガラス基板の電極線の形成面上に、膜厚が約50 nmのポリイミド配向膜をスピンコート法で塗布し、190℃で1時間焼成し、次いで一軸方向にラビング処理を行い、配向膜を付与した。

【0157】このラビング処理は、2枚の基板の電極線の形成面を向かい合わせ、電極線が相互に直交するよう\*

SmC ← 25℃ → SmA ← 31℃ → Ch ← 35℃ → Iso

次に、具体例3と同様に遮光用ホットマスクを設置した。

液晶-高分子前駆体混合物がネマティック相もしくは等方液体相にある状態において、平行光線を得られる高圧水銀ランプを用い、10mW/cm<sup>2</sup>の照射強度で2分間、ホットマスク側から紫外線照射した。この照射により液晶-高分子前駆体混合物は光硬化し、液晶と高分子との混合物の相分離が起こった。

【0160】この相分離の状態を偏光顕微鏡で観察したところ、前述した図3と同様に、ホットマスクにより遮光されている領域には高分子からなる壁8は形成されず、紫外線の照射されている領域とその近傍には壁8が形成されていることが確認された。

【0161】また、このセルを、直交ニコルを有する偏光顕微鏡により観察すると、紫外線が遮光された領域に形成された液晶領域の中心部では、基板のラビング方向に通常のSSF(surface stabilized ferroelectric)型の配向をしており、高分子からなる壁の近傍で急激に配向性が変化し、垂直配向を示すようになることが確認された。一方、紫外線の照射された領域では高分子の領域で光散乱が起こることが確認された。

【0162】なお、本具体例のように液晶と光硬化性樹脂の混合物に照射強度分布を持った光により硬化する場合、配向膜が水平配向膜で配向規制力が弱い場合であっても、規制力の優れたFLC等のような液晶材料を使用した時、基板の配向方向に液晶分子を整列させることが※

\*に貼り合わせたときに、両基板のラビング処理方向が同一になるように行った。この基板上にセル厚を制御すべくスペーサーとして2μmのシリカビーズを散布し、2枚の基板を貼り合わせてセルを作製した。

【0158】次に、強誘電性液晶組成物ZLI-4003(メルク社製)0.80gと、高分子前駆体としてポリエチレングリコールジアクリレート(商品名 NKエステル A-200、新中村化学工業(株)製)0.02gと、ラウリルアクリレート(商品名 NKエステル LA、新中村化学工業(株)製)0.18gとを均一に混合した混合物を、基板間に注入した。この液晶-高分子前駆体混合物は、常圧でネマチック相もしくは等方液体相状態にある。この液晶-高分子前駆体混合物についての相転位温度を以下に示す。

【0159】

※できる。

【0163】更に、この様にして作製された強誘電性液晶セルを直交ニコルを有する顕微鏡下に置き、メモリバルスを印加したところ、紫外線が遮光された液晶領域では、通常のSSF型セルで得られるのと同じスイッチングが起こる事が確認された。また、完全な消光状態と光の透過する状態との間でスイッチングが起こるように、セルと偏光板との消光位相を合わせると、紫外線の照射された領域は電界の印加されていない状態でも、光散乱および液晶の配向の乱れによる光の漏れがあり、オン/オフ状態の中間の輝度にあることが観察された。

【0164】以上説明した複数の観察結果については、ガラス基板に代えて、他のプラスチックフィルム等を使用しても全く同様であった。

【0165】表3は、作製された液晶表示素子のコントラスト特性を、従来法による比較例7、8のものと併せて示している。なお、比較例7の液晶表示素子は、具体例5で作製したのと同じ条件で作製したセルに液晶材料ZLI-4003を注入し、封止して作製されている。また、比較例8の液晶表示素子は、紫外線照射工程にホットマスクを使用しなかった以外は、具体例5と同一の手順、同一の材料を使用して作製されている。

【0166】

【表3】

コントラスト特性の比較

	具体例 5	比較例 7	比較例 8
コントラスト	35	40	8

【0167】この表3より理解されるように、本発明の具体例5は、比較例7と電気光学特性的に遜色ないことが確認された。比較例8と比べると、絵素内での散乱が

極めて少ないためにコントラストが高くなっている。また、具体例5ではガラス基板を使用しているが、このガラス基板に代えてプラスチックフィルム等を使用しても

効果は全く同様であった。

【0168】なお、比較例8の液晶表示素子については、液晶-高分子前駆体の混合物が紫外線の照射によりセル内ではほぼ均一に硬化し、液晶と高分子組成との相分離が起こった。この相分離が起こった部分を顕微鏡で観察すると、図13に示したように、ほぼ全面において液晶領域9が高分子の壁8によりランダムに区切られた構造になっていた。また、このセルを直交ニコルを有する偏光顕微鏡により観察すると、高分子の領域で光散乱が起こり、また液晶領域の中心部では基板のラビング方向に概ねSSF型の配向であり、更に高分子の壁に近づくにつれて配向が徐々にランダムになっていることが確認された。

【0169】更に、この様にして得られた強誘電性液晶セルを直交ニコルで挟み、メモリパルスを印加したとき\*

#### 加圧試験

具体例5	圧力を加えた領域と加えない領域の境界部にある絵素にのみ配向の乱れが若干あるが、実用上問題はない。
比較例7	圧力を加えた位置を中心に周辺部まで配向の乱れた領域が広がり実用上問題となる。
比較例8	圧力を加えた領域と加えない領域の境界部にある絵素に配向の乱れがあり、実用上問題となる。

【0172】

※ ※【表5】

#### 落下試験

具体例5	明確な配向の乱れは認められなかった。
比較例7	配向の乱れが全面に発生した。
比較例8	明確な配向の乱れは認められなかった。

【0173】これら両表より理解されるように、具体例5の場合には加圧試験と落下試験の両方において問題がなかったが、比較例7と8の場合には共に問題が生じるという欠点がある。

【0174】【具体例6】具体例5と同様に複数の電極線が形成され、同様のラビング処理を行った2枚の基板を用意した。一方の基板上に強誘電性液晶組成物ZLI-4003（メルク社製）0.80gと、高分子前駆体のポリエチレングリコールジアクリレート（商品名 NXエス★40

SmC ← 25℃ → SmA ← 31℃ → Ch ← 35℃ → Iso

次に、具体例5と同様に遮光用ホットマスクを配置し、ホットマスクの側から紫外線を具体例5と同一条件で照射して液晶-高分子前駆体の混合物を硬化させ、液晶と高分子組成の相分離を起こした。

【0176】硬化した混合物部分を顕微鏡で観察したところ、ホットマスクにより遮光された領域には高分子の壁は形成されず、紫外線の照射された領域とその近傍では高分子の壁が形成されていることが確認された。

【0177】この具体例6の液晶表示素子は、上述した

\*ろ、通常のSSF型のセルとほぼ同様なスイッチングをする事が確認された。しかし、逆のスイッチングでは、完全に消光はせず、一部分が不規則な配向しているように見えた。この不規則な部分を偏光顕微鏡で調べたところ、高分子壁の部分で光散乱が起こり、また、高分子の壁の周辺では液晶の配向の乱れによる光の漏れが生じていることが判った。

【0170】表4は、具体例5、比較例7、比較例8の3つの液晶表示素子に対して、5kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけ、配向の変化を観察することにより耐ショック性を評価した結果を示す。また、表5は、上記3つの液晶表示素子を30cmの高さから落下させた場合の配向状態の変化を示している。

【0171】

【表4】

★テルA-200、新中村化学工業（株）製）0.02gと、ラウリルアクリレート（商品名 NKエステルLA、新中村化学工業（株）製）0.18gと、2μmのシリカビーズとを均一に混合した組成物を、常圧でネマティック相もしくは等方液体状態にある状態で塗布し、その後、具体例5と同一になるように貼り合わせを行ってセルを作製した。この液晶-高分子前駆体混合物についての相転位温度を以下に示す。

【0175】

ように、電極と配向膜層を設けた2枚のガラス基板の一方に液晶-高分子前駆体の混合物を、ネマティック相もしくは等方液体状態で塗布した後、ガラス基板を貼り合わせるにより作製されている。このように作製された具体例6については、配向の乱れは皆無であった。しかし、前述した具体例5のように、電極と配向膜層を設けた2枚のガラス基板を貼り合わせた後、液晶-高分子前駆体混合物を、ネマティック相もしくは等方液体状態で注入すると、注入孔付近とシール近傍で、明かな配向

の乱れが顕微鏡下で観察された。

【0178】本実施例2では1つの液晶領域を1つの絵素に対して、或は2以上の絵素に対して設けているが、本発明はこれに限らない。例えば、1つの絵素内に1つの液晶領域を少なくとも含み、加えて同一の絵素内に別の1つ以上の液晶領域又はその一部を含んだ状態となっていることを本発明は含んでいる。即ち、このような配置構造とした場合には、各絵素の大きさを大きくして大画面化を図る場合に有効である。特に、大画面化を目指し、絵素の長辺が200 $\mu$ mを超える場合に有効である。その理由は、絵素を完全に覆うホトマスクを使用すると、光照射時に絵素中央部で未反応のモノマーが残存し、その残存モノマーがもれ光により中央部で重合反応が起こり無数の液晶領域、又は高分子の島が形成され、散乱源となってしまうためにコントラストが極端に低下してしまうことを抑制できるからである。そこで、本発明にあっては、絵素の長辺が200 $\mu$ mを超える場合は、絵素内に弱照度領域を複数個存在させることにより、高分子が存在しない液晶領域を絵素内に複数個作製することとする。この場合、弱照度領域の大きさは、該領域の最大径が500 $\sim$ 20 $\mu$ mとする。より好ましくは、200 $\sim$ 50 $\mu$ mとする。20 $\mu$ m以下では、絵素内に多数の高分子壁が存在してコントラストを著しく低下させてしまう。500 $\mu$ mを超えると、ホトマスクの遮光部中央部にある光硬化性樹脂の端部への移動ができにくくなり、実質的に液晶領域をホトマスクの形に一致させて作製できなくなる。弱照度領域の配置としては、上記最大径条件をできるだけ少ない数になるようなピッチにすることが好ましい。

【0179】(実施例3) 本実施例3は、視角特性を改善し、かつコントラストの向上を図れる液晶表示素子を提供する場合である。その液晶表示素子を以下に、具体例に基づいて説明する。

【0180】【具体例7】まず、ガラス基板(フリントガラス:1.1mm厚)上に、厚みが500オングスト\*

\*ロームのITO(酸化インジウムおよび酸化スズの混合物)を付けた基板上に、ポリイミド(SE150:日産化学製)をスピンコート法により塗布し、配向膜を形成した。

【0181】上記処理を行った2枚の基板の間に5 $\mu$ mのスペーサーを挿入し、両基板の間の隙間を一定に保持してセルを作製した。

【0182】作製されたセルの上に、図14に示すように250 $\mu$ mピッチの正方形の絵素を見立てたホトマスク43を配置した。43aは遮光部である。なお、セル中には、イソボルニルメタクリレート0.9gと、R-684(日本化薬(株)社製)0.1gと、液晶材料ZLI-4792(メルク社製)にS-811(メルク社製)を0.3%添加した混合物4gと、光硬化性触媒であるIrgacure184(チバガイギー製)0.02gとを均一に混合したものを注入しておく。

【0183】次に、平行光線が得られる高圧水銀ランプを用い、15mW/cm<sup>2</sup>の照射強度のところで、1秒照射、30秒非照射のサイクルを20サイクル繰り返し、その後5分間紫外線を連続照射して樹脂を硬化させた。

【0184】以上のようにして作製されたセルを偏光顕微鏡で観察したところ、図24(a)(b)(c)又は(d)に示すように、ドットパターンと同じ規則性(絵素と同じ規則性)で、かつ、同程度の大きさで均一に揃った外側の液晶領域dが作製され、さらに外側の液晶領域d内の液晶ドメインgが基板の表面に平行な面上において全方位に配向している、中心部に島状の液晶領域dを有する構造になっていることが確認された。

【0185】作製したセルに偏光板を貼り合わせ液晶表示素子を作製した。

【0186】作製したセルの電気光学特性は、表6に示した。

【0187】

【表6】

	具体例7	比較例9	比較例10
コントラスト	30	41	9
中間視における反転現象	○	×	△

【0188】コントラストの測定は、ノーマリーホワイト状態にセルと偏光板を組み合わせ液晶評価装置LC-6000(大塚電子(株)社製)を用い、セルを垂直方向から集光角24°のレンズを使用した電圧OFF時の光透過率T<sub>0</sub>と飽和電圧印加時の光線透過率T<sub>90</sub>の比T<sub>0</sub>/T<sub>90</sub>を定義した。表6中、○印は、反転現象がほとんど起こらない状態、×印は、反転現象が容易に観察される状態、△印は、辛うじて反転現象が観察される状態を示している。

【0189】比較例9は、具体例7と同様にセルを作製し、作製したセルに具体例7と同様の液晶材料(S-811:0.3%添加)を注入し、作製したセルに配向方向に沿った方向に偏光板の偏光方向を合わせて偏光板を張り合わせて従来のTN表示素子を作製した。比較例10は、具体例7と同様にセルを作製し、作製したセルに具体例7と同様の液晶、光硬化性樹脂、光開始剤の混合物を注入し、ホトマスクを被せずに具体例7と同様の条件で光硬化を行った。作製したセルに偏光板の偏光方向

が互いに直交するように偏光板を張り合わせて従来の高分子分散型液晶表示素子を偏光板で挟んだ素子を作製した。

【0190】表6から理解されるように、本発明の具体例7は、従来使用されていたTNセル（比較例9）と電気光学特性的に遜色無く、特に、中間調においてTNセルで見られる視角を変化させたときの反転現象が見られず、垂直方向から40度傾いた方向から観察したコントラストも殆ど変化していない。また、従来研究されてきた高分子分散型液晶表示素子（比較例10）に比べて、  
10 絵素内での散乱が少ないためにコントラストが高くなっている。なお、比較例10の液晶領域dは、図22に示すように、1つの絵素に対して多数形成され、しかも直径が非常に小さい散乱型となっている。

【0191】【具体例8】イソボルニルメタクリレート0.9gと、R-684（日本化薬（株）社製）0.1gと、液晶材料ZLI-4792（メルク社製）にS-811（メルク社製）を0.3%添加した混合物4gと、光硬化性触媒であるIrgacure184（チバガイギー製）0.02gとを均一に混合したものを、具体例7と同様  
20 に作製したセルを注入する。

【0192】次に、平行光線が得られる高圧水銀ランプ\*

\*を用い、図14に示すホトマスクを覆って15mW/cm<sup>2</sup>の照射強度のところで、5分間紫外線を連続照射して樹脂を硬化させた。

【0193】以上のようにして作製されたセルを偏光顕微鏡で観察したところ、図25に示すように、ホトマスクの弱照射領域bのエッジ部に対応する部分に複数の円形液晶部が互いに接したような液晶領域d2と、それに囲まれた領域に多数の円形液晶部d1が存在する形状となっていた。液晶部のうち前者d2は、それぞれの円形部分が1～数個の液晶ドメインに別れており、かつ、各ドメインが放射状になっている。後者d1は、やはり1～数個の液晶ドメインに別れており、全体としてドメインの向いている方向がランダム状態になっている。このような状態に電圧印加すると、液晶ドメインごとに液晶分子の立ち上がる方向が異なるため、垂直方向から一定の角度で全方向を見た場合、見かけ上の屈折率がほぼ一定となる為に中間調での視角特性が改善される。作製したセルに偏光板を互いに偏光面が直交するようにセルの両面に貼り合わせた。作製したセルの電気光学特性を表7に示す。

【0194】

【表7】

	具体例8	具体例9
コントラスト	25	19
中間調における反転現象	○	△

【0195】【具体例9】イソボルニルメタクリレート0.9gと、R-684（日本化薬（株）社製）0.1g  
30 と、液晶材料ZLI-4792（メルク社製）にS-811（メルク社製）を0.3%添加した混合物4gと、光硬化性触媒であるIrgacure184（チバガイギー製）0.12gとを均一に混合したものを、具体例7と同様に作製したセルを注入する。

【0196】次に、平行光線が得られる高圧水銀ランプを用い、図14に示すホトマスクを覆って45mW/cm<sup>2</sup>の照射強度のところで、5分間紫外線を連続照射して樹脂を硬化させた。

【0197】以上のようにして作製されたセルを偏光顕微鏡で観察したところ、図23のように、非照射領域bに対応する部分に多数の円形液晶領域dが形成されているのが観察された。作製したセルに偏光板を互いに偏光面が直交するようにセルの両面に貼り合わせた。作製したセルの電気光学特性を表7に示す。

【0198】この表7と表6とに基づいて、具体例7と具体例8と具体例9とを比較すると、図25に示す液晶領域の具体例8は、中間調における反転現象が液晶ドメインが全範囲に放射状となっている具体例7とほぼ同様に良好ではあるが、コントラストが僅かに劣る。具体例  
50

9は、図23に示すような液晶領域の構造となっているため、中間調における反転現象が起こると共にコントラストの低下が見られる。

【0199】上記具体例7～9では、高圧水銀ランプ下15mW/cm<sup>2</sup>～45mW/cm<sup>2</sup>のところで紫外線照射を行っているが、紫外線照射条件は、液晶-樹脂混合組成により異なり特に限定しないものの、液晶領域を十分に成長させるために、また、液晶材料の紫外線によるダメージを抑えるためにも60mW/cm<sup>2</sup>（365nm）以下であることが好ましい。

【0200】上記具体例7において、1秒照射して30秒非照射のサイクルでパルス照射を行っているのは、以下の理由である。

【0201】即ち、液晶と光硬化性樹脂の混合物に照射強度分布を持った光により硬化する場合、照射領域の光硬化性樹脂がまず反応し、高分子壁の核を形成する。その後、照射部で光硬化性樹脂の濃度が低下するために光硬化性樹脂の濃度勾配が形成され弱照射領域内にある未反応の光硬化性樹脂が濃度勾配に沿って照射領域に集まって重合し高分子壁が形成される。この時、重合速度が早い場合、弱照射領域内にある光硬化性樹脂が物質移動により照射領域に迄到達する前に照射領域からもれた光



により弱照射領域内でも光重合反応が起こり弱照射領域でも複数の液晶領域が発生する。これらの液晶領域が極端に小さい場合(20 $\mu\text{m}$ 以下)、高分子と液晶との間の境界で散乱現象が起こりコントラストを低下させ好ましくない。従って、重合反応を遅くすることにより、弱照射領域内にある光硬化性樹脂が物質移動により照射領域にまで到達するようにでき、液晶領域と高分子壁との相分離を明確にすることができる。このことは、液晶表示装置の各絵素に対してほとんど液晶領域で覆うことができることを意味し、コントラストを向上できるからである。

【0202】また相分離を明確にする方法として、光照射をパルス状に照射し、非照射状態において光硬化性樹脂の物質移動を十分に行わせることにより、弱照射領域の中に小さな液晶領域を作製せずに液晶領域を作製する方法も用いることができる。パルス照射パターンとしては、樹脂材料が十分硬化しない5秒以下の時間のパルス照射を30秒以上の間隔を置いて行うことが好ましい。なお、このパルス照射による場合は、樹脂材料及び照射条件を調整することにより、液晶ドメインを全方位配向とすることに代えて、ランダム配向とすることも可能である。

【0203】【具体例10】本実施例10は、光重合反応を抑制し、液晶分子と高分子材料の相分離を明確に、かつ、ホトマスクの弱照射領域に合わせた形状に液晶領域が形成されるようにする場合である。光重合反応を抑制するためには、光反応抑制剤を添加するのが好ましい。

【0204】硝子基板(フリント硝子:1.1mm厚)\*

	具体例10	比較例11	比較例12
コントラスト	35	9	41
中間調における反転現象	○	△	×

【0209】コントラストの測定は、ノーマリーホワイト状態にセルと偏光版を組み合わせて液晶評価装置LC-6000(大塚電子(株)社製)を用い、セルの垂直方向から集光角24°のレンズを使用し電圧OFF時の光透過率 $T_v$ と飽和電圧印加時の光線透過率 $T_{sat}$ の比 $T_v/T_{sat}$ を定義した。表8中において、○印は反転現象が殆ど起こらない状態、×印は反転現象が容易に観測される状態、△印は辛うじて反転現象が観測される状態を示している。

【0210】比較例11は、具体例10と同様にセルを作製し、作製したセルに具体例10と同様の液晶、光硬化性樹脂、光開始剤の混合物を注入し、ホトマスクを被せずに、具体例10と同様の条件で光硬化を行った。作製したセルに偏光板の偏光方向が互いに直交するように偏光板を貼り合わせて従来の高分子分散型液晶表示素子

\*上にITO(酸化インジウムおよび酸化スズ混合物、500オングストローム)をそのまま用い、2枚の基板を組み合わせ、5 $\mu\text{m}$ のスペーサー(マイクロパール:積水ファインケミカル社製)によりセル厚を保たせることによりセルを構成した。作製したセルの上に、図14に示す250 $\mu\text{m}$ ピッチ、透光部が200 $\mu\text{m}$ の正方形の絵素を見立てたホトマスク43を配置し、さらにセル中に、イソボルニルメタクリレート0.85gとR684(日本化薬(株)社製)0.1gと、光重合抑制剤であるスチレン0.05gと、液晶材料ZLI-4792(メルク社製)にS-811(メルク社製)を0.3%添加した混合物4g、光硬化性触媒Irgacure651(チバガイギー製)0.02gの混合物を、均一混合後、注入する。

【0205】その後、ドットパターン側から平行光線を得られる高圧水銀ランプ下15mw/cm<sup>2</sup>(356nmで測定)のところで、5分間紫外線を連続照射して樹脂を硬化させた。

【0206】生成したセルを偏光顕微鏡で観察したところ、ドットパターンと同じ規則性(絵素と同じ規則性)で各ドットには液晶領域で、かつ、同程度の大きさで均一に揃った液晶領域が作製され、さらに、液晶領域内の液晶ドメインが全方位配向していることが確認された。作製したセルに偏光板を上下に一組貼り合わせて液晶表示素子を作製した。

【0207】作製したセルの電気光学特性は表8に示した。

【0208】  
【表8】

を偏光板で挟んだ素子を作製した。比較例12は、具体例10と同様の基板上にポリイミド(SE150:日産化学製)をスピンコートで塗布し、ナイロン布で一方方向にラビング処理を行った。上記処理を行った2枚の基板をラビング方向が互いに直交するように組み合わせ、5 $\mu\text{m}$ のスペーサー(マイクロパール:積水ファインケミカル社製)によりセル厚を保たせることによりセルを構成した。作製したセルに液晶材料ZLI-4792(メルク社製)にS-811(メルク社製)を0.3%添加した混合物を注入した。さらに、液晶材料を注入したセルに、配向方向に沿った方向に偏光板の偏光方法を合わせて偏光板を張り合わせて従来のTN表示素子を作製した。

【0211】表8から理解されるように、本具体例10は、従来使用されていたTNセル(比較例12)と電気



光学特性的に遜色無く、特に、中間調においてTNセルで見られる視角を変化させたときに反転現象が見られず垂直方向から40°方向から視察したコントラストもほとんど変化していない。かつ、従来研究されてきた高分子分散型液晶表示素子（比較例11）に比べて、絵素内での散乱が少ないためにコントラストが高くなっている。

【0212】また、図25に示す液晶領域が得られた具体例8の場合と対比すると、光重合抑制剤を使用しない具体例8に対し、光重合抑制剤を使用した本具体例10では図26(a)(b)(c)又は(d)に示すような液晶領域が得られ、コントラストに優れている。

【0213】なお、上述した光重合抑制剤とは、使用する樹脂組成に添加することにより重合反応速度を低下させる化合物のことであり、具体的には、上記アクリレート、メタクリレートよりも反応性の低い重合性化合物、具体的には、ラジカル重合におけるモノマーの共鳴安定性を表わす、所謂Q値が0.8以上のスチレン(Q=1)、パラクロルスチレン(Q=1.03)、 $\alpha$ -メチルスチレン(Q=0.98)、ブタジエン(Q=2.39)などである。Q値が大きいモノマーほど生成して来るラジカルが共鳴効果により安定化し、結果的にラジカル重合反応速度を低下させ、本発明の場合、重合反応が遅いと液晶と高分子材料の相分離速度が遅くなり生成して来る液晶領域が大きくなり、ホトマスクの遮光部とほぼ同じ大きさになりコントラストが向上し好ましい。また、ラジカル捕足剤、例えばp-キノン誘導体（例えばp-キノン、p-クロロキノン、p-メチルキノン）、2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル(DPPH)、芳香族ニトロ化合物及びニトロソ化合物（例えば、ニトロベンゼン、ニトロトルエン、アニリン、ニトロジメチルアニリンなど）などが好ましい。

【0214】これら光重合抑制剤の添加量は、その効果により異なり、本発明では特に限定しないが、光硬化樹脂材料と光開始剤と光重合抑制剤との混合物を光示差熱天秤(光DSC:セイコー電子社PDC121)により、照射強度100mW/cm<sup>2</sup>(365nm)、25℃、光開始剤Irgacure 651 0.3%添加系で測定した場合、ピーク値が20秒以上になる添加量が好ましい。20秒以下では、液晶領域が十分に成長せず、ホトマスクの弱照度領域内に高分子壁が部分的に形成され、コントラストの低下につながる。

【0215】液晶については、常温付近で液晶状態を示す有機物混合体であって、ネマチック液晶(2周波駆動用液晶、 $\Delta\epsilon < 0$ の液晶を含む)、コレステリック液晶(特に、可視光に選択反射特性を有する液晶)、もしくはスメクチック液晶、強誘電性液晶、デスコチック液晶などが含まれる。これらの液晶は混合してもよく、特にネマチック液晶もしくは、コレステリック液晶、またはカイラル剤の添加されたネマチック液晶が特性上好ま

しく、ヒステリシス、均一性、 $d\Delta n$ (位相差)による着色の問題などから10 $\mu$ m以上の螺旋ピッチをもつようなカイラル剤の添加されたものが好ましい。更に、好ましくは、加工時に光重合反応を伴うため耐化学反応性を優れた液晶が好ましい。具体的には、化合物中、フッ素原子などの官能基を有する液晶である。具体的には、ZLI-4801-000, ZLI-4801-001, ZLI-4792(メルク社製)などである。

【0216】これらの液晶材料及びポリマー材料の組み合わせに当たり、従来の光重合相分離法で高分子分散型液晶素子を作製したときに、作製された液晶ドロブレット径が、本発明で使用するホトマスクのドット径より大きくすることが好ましく、また、逆に小さい場合でもUV強度を弱めたり、光開始剤の添加量を抑えたりすることによって使用することができる。

【0217】液晶材料と樹脂材料の混合比は、液晶材料:樹脂材料比が重量比で60:40~95:5が好ましい。60:40より樹脂材料が多くなると電圧に対して変化する領域が減少しコントラストが取れなくなり、95:5より樹脂材料が少なくなると高分子壁を十分に作製することが困難になり、さらに、液晶と樹脂材料の混合物のT<sub>g</sub>点が高くなり真空注入しにくくなる。

【0218】光開始剤の添加量としては、液晶、樹脂混合物に対して3~0.01重量%添加するのが好ましく、3重量%以上では、重合速度が早すぎて液晶ドロブレット径を大きくすることができず、また、TFTE駆動に必要な電氣的保持率を低下させてしまう。また、0.01重量%以下では、十分に重合反応が起こらず高分子壁を作製することができない。

【0219】[具体例11] 本具体例11は、具体例10と同様の基板、材料を使用し、ホトマスクだけを図15に示す遮光部44aの中央に直径5 $\mu$ mの円形の透光孔44bを有し、また、遮光部44aの4隅に向けて破線状の透光スリット44cを持ったマスク44を用いて、具体例8と同様に高分子壁に囲われた液晶表示素子を作製した。

【0220】作製したセルを偏光顕微鏡で観察したところ、図27に示すように、規則性を有する液晶領域dの中央部に島状の高分子領域lを持ち、液晶ドメインgが放射線状をした液晶領域dが観察された。作製したセルの垂直方向から測定したときのコントラストは、29で、45°方向から測定したコントラストは、どの方向から測定しても25~21の間であった。従来のTNセルでは、正視角方向で反転現象が見られ表示品位を著しく低下させていた。なお、本発明は、2枚の偏光板で挟まれ、ハイコントラストで駆動電圧の急峻な従来使用されている表示素子(TN, STN, ECB, 強誘電性液晶素子など)を、ポリマー中に液晶材料が包含された疑似固体化した液晶素子により作製することができる。作製されたセルは、単純マトリックス駆動、TFTE, MI

Mなどのアクティブ駆動などの駆動法で駆動でき本発明では、特に限定しない。

【0221】【具体例12】以下に、本具体例12にかかる液晶表示装置の製造方法を具体的に説明する。まず、ガラス基板（フリントガラス：1.1mm厚）上に、厚みが500オングストロームのITO（酸化インジウムおよび酸化スズの混合物）を付けた基板上に、ポリイミド（SE150：日産化学製）をスピンコート法により塗布し、配向膜を形成した。

【0222】上記処理を行った2枚の基板の間に5μmのスペーサーを挿入し、両基板の間の隙間を一定に保持してセルを作製した。

【0223】作製されたセルの上に、図16に示す透光部44aの中央部に直径25μmの円形の透光孔44bを持ったホトマスク44を配置した。なお、セル中には、イソボルニルメタクリレート0.9gと、R-684（日本化薬（株）社製）0.1gと、液晶材料ZLI-4792（メルク社製）にS-811（メルク社製）を0.3%添加した混合物4gと、光硬化性触媒であるIrgacure184（チバガイギー製）0.02gとを均一に混合したものを注入しておく。

【0224】次に、平行光線が得られる高圧水銀ランプを用い、15mW/cm<sup>2</sup>の照射強度のところで、5分間紫外線を連続照射して樹脂を硬化させた。

【0225】作製したセルを偏光顕微鏡で観察したところ、図27に示すように、規則性を有する液晶領域dの中央部に島状の高分子領域lを持ち、液晶ドメインgが放射状をした液晶領域dが観察された。作製したセルの垂直方向から測定したときのコントラストは、28で、45°方向から測定したコントラストは、どの方向から測定しても25～21の間であった。従来のTNセルでは、正視角方向で反転現象が見られ表示品位を著しく低下させていた。

【0226】従って、本具体例12や具体例11で説明したように、透光部の中央部に透光孔が設けられたホトマスクを用いて照射を行う場合には、液晶領域内で全方位的に液晶分子を配向させ、中間調での視角依存性を押え、且つ、絵素の大部分を液晶領域が覆うようにすることにより、散乱によるコントラストの低下を抑制することができ、液晶表示素子の大画面化、視野角依存性の少ないことが必要な液晶表示素子に適用でき、その応用範囲は極めて高い。その応用範囲は、液晶テレビ、ビデオカメラの表示装置（液晶ビューカム：シャープ（株）製）、バーチャルリアリティ用メガネ型液晶表示装置、乗り物用液晶表示装置などに及ぶ。なお、ホトマスクの透光部などの照射領域の面積が非常に広い場合は透光孔は複数設けるようにしてもよい。そのうちの1つが、弱照射領域の中央部に存在してもしなくてもよい。要は、弱照射領域のほぼ全体が液晶領域となり、その液晶分子が放射状になるようにできればよい。

【0227】また、本実施例3の技術は、1絵素に2以上の液晶領域を設ける場合にも適用が可能であり、その適用例を図17に示す。図17において、bは絵素またはホトマスクの透光部、cはホトマスクの開口部、dは液晶領域、eは液晶分子である。

【0228】また、本実施例3においても、実施例2で詳述した（ホトマスクなどの光規制手段）～（その他）の各項目についても同様に適用可能である。

【0229】（実施例4）本実施例4は、液晶領域を実施例3のようにすることに加えて、図28（a）に示すように、液晶領域dに含まれる複数の液晶分子jを、基板表面に対してほぼ垂直な螺旋軸kの回りに螺旋状に配向させる場合である。この場合には、液晶材料としては、ネマティック液晶にコレステリック液晶、カイラル剤などを添加した液晶材料などが使用できる。具体的にはカイラル剤としてはS-811、R-811、CE12などのカイラル剤を使用することができる。

【0230】例えば、ネマティック液晶（特に、螺旋ピッチを有した液晶）を使用する場合、螺旋ピッチにより、その特性が変化する。

【0231】①螺旋ピッチが100μmより大きい場合、偏光顕微鏡で観察したところ図29（a）、（b）に示すがごとく液晶領域d内で基板に平行でほとんど液晶の配向面がねじれずにホモジニアス配向に近い状態となっている。この場合、該セルを直交ニコル下に置くと液晶の複屈折の効果だけで光線が透過するだけであり、その透過量は少ない。また、高分子壁と液晶領域dの界面での屈折率の差が電圧OFF時に明瞭となり、セルの垂直方向から角度を持った位置からセルを観察した場合、高分子壁と液晶領域dの界面が見え、ざらついた表示となってしまふ。

【0232】②螺旋ピッチが100μm～15μmの間では、図28（a）（b）（c）に示すように、液晶分子は基板に平行であるが上下基板で振れた配向状態（TNセルに近い配向状態）となっていることが偏光顕微鏡観察でわかった。この場合、直交ニコル下に該セルを置くと、振れ分子による施光性が発現され、光の透過量が増加する。さらに、液晶と高分子の界面で液晶分子が基板とは水平であるが面内でランダムに配向した状態になるために、セルの垂直方向から角度を持った位置からセルを観察した場合、高分子壁と液晶領域の界面が見えにくくなり、ざらつきが解消されて表示品位が向上する。

【0233】③螺旋ピッチが15μm以下になると、図30（a）（b）に示すように液晶分子の螺旋軸がセルの垂直面から倒れてくることで偏光顕微鏡により液晶領域内に細かな縞模様が発生していることにより確認された。このような螺旋が寝たような配向状態では液晶分子が一部セルに垂直に立っていることになり、光の透過率が低下してくる。

【0234】よって、本実施例4では螺旋ピッチは15

μm以上であり、100μm以下であるようにするのが好ましい。より望ましくは、光の透過率とざらつきなどの点を考慮すると25μm以上、75μm以下とするのがよい。

【0235】【具体例13、14、15、16】ITO（インジウムチンオキサイド）付きの透明電極基板2枚をセル厚5.5μmになるように張り合わせセルを作製した。作製したセルに、R-6840、1gと、ステレン0.05gと、イソボルニルメタクリレート0.85gと、液晶材料ZLI-4792【S-811 0% 10（比較例13）、同0.3%（具体例13）、同0.6%（具体例14）、同0.9%（具体例15）、同1.2%（具体例16）、同1.5%（比較例14）添加物】4gと、光開始剤Iragacure651 0.02gとを混合した混合物を注入した。該混合物を均一混合状態\*

	比較例13	具体例13	具体例14	具体例15	具体例16	比較例14
螺旋ピッチμm	-	75	38	26	17	13
駆動電圧V <sub>th</sub> /V	3.2	2.7	1.9	1.1	1.3	1.8
光線透過率T <sub>0</sub> %	18	35	40	82	25	12

【0238】表9から分かるように、液晶材料の螺旋ピッチが100～15μmの間にあるとき光線透過率が改善され明るい表示が可能となる。より好ましくは、75～25μmである。さらに、カイラル剤の添加により駆動電圧が低下する傾向が見られる。

【0239】（実施例5）本実施例5は、液晶ドメインが放射線状又はランダムに配向している液晶表示素子において、透過率の向上とコントラストの向上とを向上できるようにする場合である。以下、本実施例5に係わる 30 具体例に基づき説明する。

【0240】【具体例17、18、19、20】硝子基板（1.1mm厚）上にITO（酸化インジウムおよ

	具体例17	具体例18	具体例19	具体例20
液晶材料の屈折率異方性	0.09	0.13	0.17	0.18
d・Δn（μm）	0.54	0.78	1.02	1.08

【0242】該混合物をそれぞれ均一状態で注入し、その後、ホトマスク側から平行光線を得られる高圧水銀ランプ下10mW/cm<sup>2</sup>のところ（1秒照射、30秒照射無し）のサイクルを20サイクル行い、その後10分間照射し、さらに、10分間マスクを取り除いて紫外線を照射して樹脂を硬化させた。作製したセルの前後に互いに直交する2枚の偏光板を張り合わせて高分子壁に★

44  
\*になる40℃にし、遮光部が200μm角の方形で、遮光部間が50μmで井目状に配列したホトマスクを被せ、ホトマスク側から高圧水銀ランプ下14mW/cm<sup>2</sup>で、（1秒照射+29秒非照射）×20サイクルにて照射し、その後5分間連続照射し、さらにマスクをはずして5分間連続照射を行った。

【0236】作製したセルに、偏光板を互いに直交するようにセルの上下に張り合わせた。作製した素子の電気光学特性を表9に示す。駆動電圧（V<sub>th</sub>）は、透過率の変化が10%起こった時の電圧を表し、T<sub>0</sub>は、偏光面を揃えた2枚の偏光板を100%として電圧無印加時の光線透過率で示した。液晶材料の螺旋ピッチは、楔型セルを用い測定を行った。

【0237】

【表9】

※び酸化スズの混合物、500オングストローム）を透明電極として有する基板2枚を6μmのスペーサーによりセル厚を保されることによりセルを構成した。作製したセルの上に、図31に示すホトマスクを絵素部分が遮光されるように配置し、さらにセル中に、R-684（日本化薬社製）0.1gと、ステレン0.05gと、イソボルニルメタクリレート0.85gと、さらに表10に示すフッ素、塩素系液晶材料（S-811を0.5%添加）4gと、光開始剤Iragacure651 0.0025gとをそれぞれ混合した混合物を作製した。

【0241】

【表10】

★囲まれた液晶表示素子を作製した。

40 【0243】表11は、作製したセルの電気光学特性である電圧OFF時の光線透過率T<sub>0</sub>を、2枚の偏光板を同方向にそろえた場合を100%として測定した結果を示している。

【0244】

【表11】

	具体例17	具体例18	具体例19	具体例20
光線透過率T <sub>0</sub> （%）	33	36	31	29

【0245】これら具体例17～20のセルの視角特性 50 は、反転現象も起こらず、良好であった。

【0246】【具体例21、22】具体例17と同様の基板材料を使用し、セル間のスペーサーを変化させることにより、セル厚が3.5 $\mu\text{m}$ （比較例15）、7.2 $\mu\text{m}$ （具体例21）、9.1 $\mu\text{m}$ （具体例22）、12.0 $\mu\text{m}$ （比較例16）となるように各セルを作製した。

【0247】作製したセルに具体例17と同様の混合物を注入し、具体例17と同様にホトマスクを被せ紫外線照射を行った。生成したセルを偏光顕微鏡で観察したところ、具体例21、22では、ほぼホトマスク通りの形\*

\* 状の液晶領域が形成されているが、比較例15では、セルギャップが小さすぎるために液晶材料や光硬化性樹脂などの移動が十分に起こらないために遮光部の内部にも高分子壁が形成され、電圧OFF時の光透過率が低い。

【0248】表12は、作製したセルの電気光学特性を示す表である。

【0249】

【表12】

	具体例21	具体例22	比較例15	比較例16
セル厚 ( $\mu\text{m}$ )	7.2	9.1	3.5	12.0
$d \cdot \Delta n$	0.648	0.819	0.315	1.17
光線透過率T。(%)	38	32	12	20

【0250】この表12および前述の表11により理解されるように、これら具体例21、22のセルの視角特性は、反転現象も起こらず、良好であった。また、液晶材料の $\Delta n$ と液晶層の厚み $d$ との積 $\Delta n \cdot d$ により、該液晶表示素子の表示特性、特に、電圧OFF時の光線透過率 $T_0$ が大きく左右され、0.4～1.1 $\mu\text{m}$ の間にあるときに高い透過率を示す。さらに、セル厚は、 $\Delta n \cdot d$ を変化させるが、セル厚が3 $\mu\text{m}$ 以下では、液晶材料や光硬化性樹脂などの物質移動が十分に起こらず、遮光部内に無数の液晶領域が発生し、コントラストを低下させる。また、10 $\mu\text{m}$ 以上では、上下基板間に高分子材料が十分密着しない部分が発生し、液晶領域の形状の制御しやすさが低下する。したがって、好ましい範囲としては、液晶層の厚み( $d$ )と液晶材料の屈折率異方性( $\Delta n$ )との積が0.4～1.1 $\mu\text{m}$ の範囲内で、セル厚が3～10 $\mu\text{m}$ である。

【0251】（実施例6）本実施例6は、液晶ドメインが放射線状またはランダムに配向している液晶表示素子の作製に用いる好適なホトマスク例を説明している。

【0252】具体例17と同様にセルを作製し、具体例17と同様の混合物を用い、図32に示すホトマスクをかぶせて、具体例17と同様に紫外線照射を行った。作製したセルを偏光顕微鏡で観察したところ、図33に示すような液晶領域が生成した。この液晶領域 $d$ は、内側の液晶 $d_1$ と外側の液晶部 $d_2$ とが、その間の高分子部で分断され、内側の液晶部 $d_1$ のほぼ中央部に高分子の島1が形成された構成となっている。

【0253】図34は、この液晶表示素子の視角特性を示す。同図(a)(b)では、作製したセルの両面に互いに偏光面が直交するように偏光板を張り合わせたセルの印加電圧-透過率曲線を示しており、(a)は、同図(d)に示すようにセルの垂直方向から測定した場合、(b)はセルの垂直方向から40°の角度から測定した場合である。(c)は、(b)からセル面内で90°回転した方向から測定した場合の曲線をそれぞれ示してい

る。図から理解されるように、視角を変化させても印加電圧-透過率曲線の変化量は少なく、視角特性が優れていることがわかる。特に、電圧飽和時の透過率の浮き、つまり透過率が0より大きくなる状態が殆ど見られない。

【0254】本実施例の様な各遮光部の内部に外形とほぼ同じような形状の照射部（閉曲線、部分的に切れた閉曲線）を有するホトマスクを用いた場合、外周と内部曲線との間で、液晶ドメインが放射線状に細かく配列し、視角特性を改善する効果大きい。外周形状と内部曲線の形状は、相似形である必要はなく、例えば、外周が長方形の場合、内部曲線が円形、六角形、正方形などであっても同様の効果が得られる。本実施例のように六角形を用いた場合、平面をすべて覆うことができ、かつ、円形に近い液晶領域に放射状にしやすい。好ましい。

【0255】（実施例7）本実施例7は、更に視角依存性を向上させる場合である。

【0256】非散乱型液晶表示素子は、中間調において視角特性が、従来の液晶表示素子に比べて飛躍的に改善されているが、液晶分子がセルの垂直方向に対して傾いているために垂直方向からの屈折率と斜め方向からの屈折率とが微妙に変化しており、見かけ上のコントラストもその現象により若干変化している。その現象を補正するために、図18に示すように、一方の偏光板（図示せず）と基板61の間に円盤型の屈折率異方性を持った屈折率異方性フィルム62を積層する方法を適応することができる。これにより、垂直方向(m方向)と斜め方向(n方向)からの屈折率がほぼ同程度となりコントラストの視角依存性を極端に減少できる。このことは、特開平2-400795などに既に開示されており、一般的な複屈折の相殺法である。

【0257】屈折率異方性フィルム62は、例えばポリビニールアルコール(PVA)などの2軸延伸フィルムで、フィルム面内では屈折率異方性がなく、かつ、面内の屈折率が垂直方向の屈折率よりも大きくなるように形

成されたものである。

【0258】(実施例8)本実施例8は、高分子壁の上にブラックマスク等の遮光マスクを被せて遮光性の向上を図る場合である。

【0259】図19は、本実施例に係る液晶表示素子を示す断面図である。この液晶表示素子は、対向配設された2つの透明な基板31、35と、両基板31、35の内面に到達するように設けられた高分子からなる壁37と、この壁37で包囲された液晶領域38と、両基板31、35の外側にそれぞれ設けられた偏光板39a、39bと、一方(下側)の基板31の外側に設けられたバックライト40とを備える。

【0260】上記バックライト40側に位置する基板31は、その液晶領域38側に、マトリクス状に形成された絵素電極32と、隣合う絵素電極32の間に配線された走査線及び信号線(共に図示せず)とを有する。更に、絵素電極32、走査線及び信号線が形成された基板31の上には、平坦化するための平坦膜、遮光マスク33及び配向膜34aがこの順に形成されている。この遮光マスク33は、上記基板31の内面に到達した壁37部分

を、その壁37部分の面積の50%以上を覆うように配されている。他方の基板35は、その液晶領域38側に上記絵素電極32と対向して形成した対向電極36と、この対向電極36を覆って形成した配向膜34bとを有する。

【0261】なお、絵素は、遮光マスク33が上記壁37部分の面積の100%以上を覆う場合には、遮光マスク33で覆われていない部分が相当する。逆に、100%未満の場合には、絵素電極32の大きさに相当する。

【0262】かかる構成の液晶表示素子の作製は、以下

のようにして行われる。

【0263】まず、絵素電極32、走査線、信号線、平坦膜、遮光マスク33及び配向膜34aが形成された基板31と、対向電極36及び配向膜34bが形成された基板35とを用意するか、あるいは作製する。

【0264】次に、2つの基板31と35を対向配設し、両基板31、35の間に、予め用意した光硬化性の高分子材料と液晶材料とを少なくとも含む混合物を注入する。なお、この注入に先だって、前記配向膜34aと34bには、ラビング処理を施しておく。続いて、遮光マスク33を有する基板31とは反対側の基板35の外側に、絵素の大きさに比べて小さい遮光部をマトリクス状に有し、かつ、各遮光部の外側を光透過部となしたホトマスクを設け、このホトマスクの光透過部から前記混合物に光を照射する。なお、ホトマスクの光透過部は、遮光マスク33が壁37部分の面積の50%以上を覆う状態となるように、位置及び大きさを定めておく。

【0265】ところで、遮光マスク33が基板31の内面に到達した壁37部分を覆う面積は、50%以上であればよいが、300%を越えると絵素電極32の周縁部

を覆う面積が増大して輝度が低下するため、50%以上、300%以下とするのが好ましい。更には、80%以上、150%以下とするのが望ましい。このようにして遮光マスク33で覆う場合は、1つの液晶領域が2つの絵素に跨って形成されていたり、隣合う絵素同士の間形成されていたりしても、隣合う絵素同士の間を遮光マスク33が遮光するので、その部分からの透光を抑制でき、コントラストの低下を防止できる利点がある。

【0266】また、遮光マスク33を設置する位置については、本実施例では液晶領域38よりバックライト40側に設けているが、反対側に設けるようにしてもよい。但し、液晶領域38よりバックライト40側に設ける場合には、高分子からなる壁37で光が散乱する前に遮光することが可能であり、より遮光性の向上を図れる。更には、基板31の内面に到達した壁37部分に、より近くなるようにするのが好ましい。

【0267】上記遮光マスク33の材料としては、50%以上で可視光を遮光できるものであれば何でもよく、該当するものとしては、例えばアルミニウム、タンタル、モリブデンなどの金属、或は有色塗料などの有機材料があり、使用するに際しては薄膜として用いる。

【0268】以下に、本実施例8についての具体例を説明する。

【0269】[具体例23]厚みが0.25mmであるPETフィルムの上に、厚み5000オングストロームのITOからなる電極線(線数20本、電極線の幅200μm、電極線間の距離50μm)を有する2枚の基板を使用した。

【0270】次に、このような構成の1組の基板上に、ポリイミド(SE150:日産化学製)をスピンコート法で塗布して配向膜を形成し、この配向膜にナイロン布を用いてラビング処理を行った。

【0271】次に、ラビング処理を行った2枚の基板を電極線を互いに直交するように組み合わせ、両基板の間に6μmのスペーサーを介装してセル厚を保たせることによりセルを構成した。

【0272】次に、図20に示すように、例えば正方形をした遮光部41aの一辺が50μmであり、隣合う遮光部41aの中心間距離が60μm、光透過部41bの幅が10μmであるA1製のホトマスク41を、作製したセルの上に配置する。続いて、2枚の基板の間に、トリメチロールプロパントリメタクリレート0.1gと、2-エチルヘキシルアクリレート0.9gと、液晶材料ZLI-3700-000(メルク社製)にCN(コレステリックノナート)を0.3g添加したもの4gと、光硬化性触媒Irgacure184(チバガイギー製)0.03gとを均一に混合してなる混合物を注入する。

【0273】その後、ホトマスク側から紫外線を2分間照射して混合物を硬化させる。このとき、平行光線を得

られる高圧水銀ランプ下10mW/cm<sup>2</sup>のところにセルを置いて硬化を行った。

【0274】最後に、硬化が終了したセルに対して、配向膜の配向方向に沿った方向に偏光方向を一致させて偏光板を貼り合わせて、高分子分散型TN液晶表示素子を作製した。このようにして作製された液晶表示素子を以下、セルAという。

【0275】更に、もう一つ別のセルを以下のようにして作製した。まず、偏光板の貼り合わせを行う前迄について前同様にしてセルを作製した。次に、このセルの外側に、図21に示すように上記ホトマスクの光透過部が遮光部42aとなったモリブデン製の遮光マスク42を取り付けた。この取付は、バックライト側となる基板に対し、遮光マスク42の遮光部42aが上記ホトマスクの光透過部と重なるように行った。

【0276】次に、これにより得られたセルに、配向膜の配向方向に沿った方向に偏光方向を一致させて偏光板を貼り合わせ、高分子分散型TN液晶表示素子を作製した。このようにして作製された液晶表示素子を以下、セ\*

\*セルBという。

【0277】表13は、作製されたセルAとセルBとのコントラスト特性を、従来法による比較例17、18のものと一緒に示している。なお、上記比較例17は、具体例23の基板に代えて、ITO付きガラス（日本板硝子製ITO-500オングストローム付きフリントガラス）を用いて具体例23と同様にセルを作製した。更に、このセルに、具体例23と同様の液晶材料を注入し、作製したセルに配向方向に沿った方向に偏光板の偏光方向を合わせて偏光板を貼り合わせて従来のTN表示素子を作製した。一方、上記比較例18は、具体例23と同様にTN型セルを作製し、具体例23と同様の液晶と光硬化性樹脂との混合物を使用し、この混合物をセルに注入した後、ホトマスクをセルに被せずに、具体例23と同様にUV照射を行い、ポリマー分散型表示素子を作製した。

【0278】

【表13】

	具体例23(セルA)	具体例23(セルB)	比較例17	比較例18
コントラスト	38	40	41	9

【0279】表13より理解されるように、本発明の具体例23（セルA）は、従来使用されていた比較例17と電気光学特性的に遜色無く、特に遮光マスクを設置した具体例23（セルB）では比較例17とほぼ同等のコントラストを示している。なお、具体例23（セルA）及び具体例23（セルB）は、共に比較例18に対しては比較にならない程度の良好なコントラストが得られている。

【0280】したがって、本実施例8の方法を用いることにより、フィルム基板を使用することができ、かつ、従来研究されてきた高分子分散型液晶表示素子に比べて、絵素内での散乱が殆ど無いためにコントラストを高くすることが可能である。なお、セルA及びセルBを分断し、液体窒素中でセルを剥離し、アセトンで液晶材料を洗い流した後のポリマー壁の水平断面をSEMにより観察したところ、ホトマスクの遮光部と同じ規則性、つまり絵素と同じ規則性で、かつ、同程度の大きさで均一に揃った液晶領域が形成されていることが確認された。

【0281】なお、上述した実施例8においても、実施例2の箇所で説明した（ホトマスクなどの光規制手段）から（その他）までの内容を、同様にして適用できるのはもちろんである。

【0282】

【発明の効果】以上詳述したように本発明による場合には、ホトマスク等の光分布形成手段により液晶領域の位置や大きさをコントロールできるので、滴状の液晶領域

が均一な径を有し、かつ、基板表面に沿った方向において規則正しく配置でき、これにより閾値特性が急峻であり、しかもコントラストの優れた散乱型液晶表示素子及びその製造方法を提供することができる。また、液晶領域の大きさを絵素に対して調整して液晶領域を形成した非散乱型液晶表示素子及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例1に係る液晶表示素子を示す断面図である。

【図2】（a）は本実施例1の液晶表示素子に光を照射する前の状態を示す断面図、（b）は光照射後の状態を示す断面図である。

【図3】本実施例1において光照射により硬化した高分子の壁と液晶との境界部分を示す図である。

【図4】本発明に使用可能なホトマスクの1例であり、1つの絵素電極に1つの液晶領域を割り当てる場合を示す平面図である。

【図5】本発明に使用可能な他のホトマスクの1例であり、2つの絵素電極に1つの液晶領域を割り当てる場合を示す平面図である。

【図6】図2（b）の場合よりも液晶領域の大きさを大きくして絵素電極に近付けた場合を示す断面図である。

【図7】混合物を真空注入でセル内に挿入する場合の方法を説明する平面図である。

【図8】図7の側面図（断面図）である。



【図9】注入器を示す正面図である。

【図10】本発明の適用が可能な配向膜付きの液晶表示素子例を示す断面図であり、(a)は液晶領域の大きさが絵素電極よりも少し小さい場合を示し、(b)は液晶領域の大きさを大きくして絵素電極に近付けた場合を示す。

【図11】(a)は従来のECBモードの液晶表示素子において電圧を印加していない時の液晶分子の配向状態を示す図、(b)は電圧印加時の液晶分子の配向状態を示す図である。

【図12】(a)は本発明を適用したECBモードの液晶表示素子において電圧を印加していない時の液晶分子の配向状態を示す図、(b)は電圧印加時の液晶分子の配向状態を示す図である。

【図13】比較例6の液晶表示素子における高分子の壁と液晶との境界部分を示す図である。

【図14】本発明において用いる他のホトマスク例を示す平面図である。

【図15】本発明において用いる他のホトマスク例を示す平面図である。

【図16】本発明において用いる更に他のホトマスク例を示す平面図である。

【図17】本発明により1絵素内に複数の液晶領域を形成した場合を示す図である。

【図18】本発明の液晶表示素子に関し、更に視角依存性の向上を図る場合の構成を示す図である。

【図19】本発明の更に他の実施例に係る液晶表示素子を示す断面図である。

【図20】図19の液晶表示素子の作製に使用するホトマスクを示す正面図である。

【図21】図19の液晶表示素子に備わった遮光マスクを示す正面図である。

【図22】散乱モードの液晶領域を示す図である。

【図23】光重合速度が速い場合に得られる非散乱モードの液晶領域を示す図である。

【図24】光重合速度が遅い場合に得られる非散乱モードの液晶領域を示す図である。

【図25】図24の場合よりも光重合速度が速く、しかも図23の場合よりも光重合速度が遅いときに得られる非散乱モードの液晶領域を示す図である。

【図26】光重合速度が更に遅い場合に得られる、非散乱モードの液晶領域を示す図である。

【図27】ホトマスクの遮光部の中央部に透光孔を設けた場合に得られる非散乱モードの液晶領域を示す図である。

【図28】実施例4に係る液晶表示素子の液晶領域であり、螺旋ピッチが $15\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以下である場合を示しており、(a)は液晶領域の正面図(断面図)、(b)はその平面図、(c)は(a)のI、II、I

II、IV層の各々平面図である。

【図29】螺旋ピッチが $100\mu\text{m}$ より大きい場合を示しており、(a)は液晶領域の正面図(断面図)、(b)はその平面図、(c)は(a)のI、II、III、IV層の各々平面図である。

【図30】螺旋ピッチが $15\mu\text{m}$ より小さい場合を示しており、(a)は液晶領域の正面図(断面図)、(b)はその平面図である。

【図31】実施例5で使用するホトマスク例を示す平面図である。

【図32】実施例6で使用するホトマスク例を示す平面図である。

【図33】図32のホトマスクを使用して得られる液晶領域を示す平面図である。

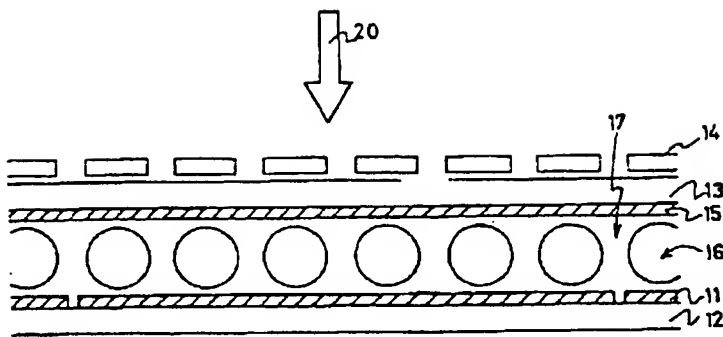
【図34】実施例6の液晶表示素子の視角特性を示す図である。

#### 【符号の説明】

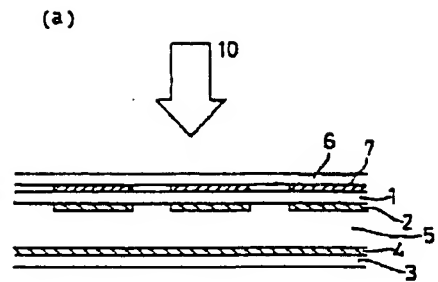
- |     |              |
|-----|--------------|
| 1   | アクティブマトリクス基板 |
| 2   | 絵素電極         |
| 3   | 対向基板         |
| 4   | 対向電極         |
| 5   | 混合物          |
| 6   | ガラス板         |
| 7   | ホトマスク        |
| 8   | 壁            |
| 8a  | 配向膜          |
| 9   | 液晶領域         |
| 9a  | 絵素           |
| 10  | 紫外線光         |
| 11  | 絵素電極         |
| 12  | ガラス基板        |
| 13  | ガラス基板        |
| 14  | ホトマスク        |
| 15  | 対向電極         |
| 16  | 液晶領域         |
| 17  | 壁            |
| 31  | 基板           |
| 32  | 絵素電極         |
| 33  | 遮光マスク        |
| 34a | 配向膜          |
| 34b | 配向膜          |
| 35  | 基板           |
| 36  | 対向電極         |
| 37  | 壁            |
| 38  | 液晶領域         |
| 39a | 偏光板          |
| 39b | 偏光板          |
| 40  | バックライト       |



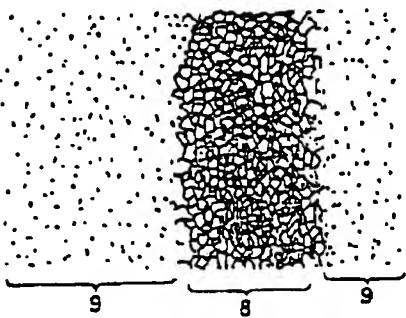
【図1】



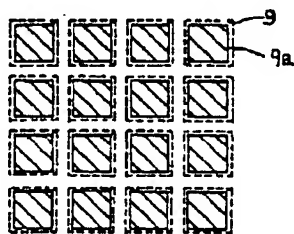
【図2】



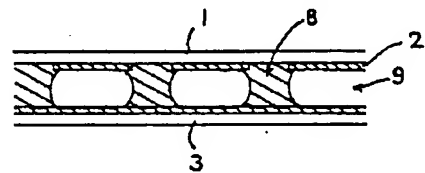
【図3】



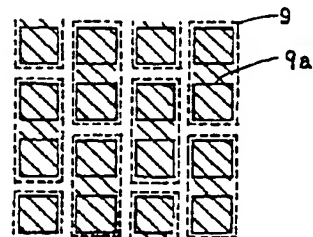
【図4】



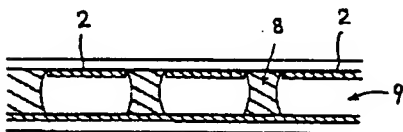
(b)



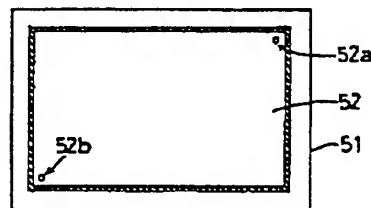
【図5】



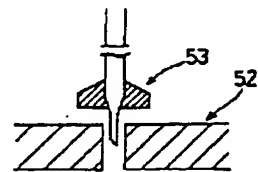
【図6】



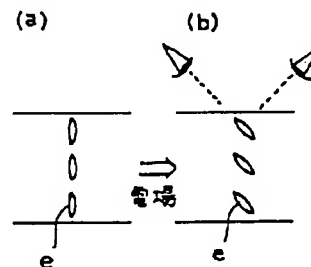
【図7】



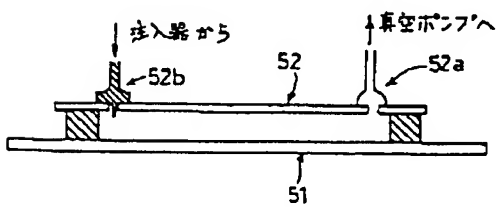
【図9】



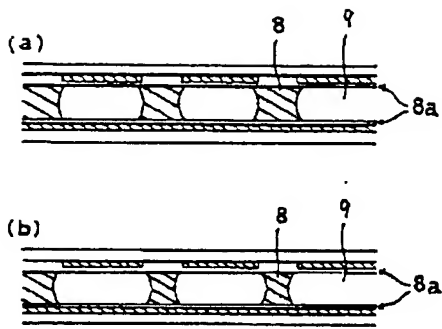
【図11】



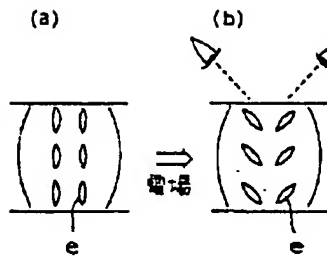
【図8】



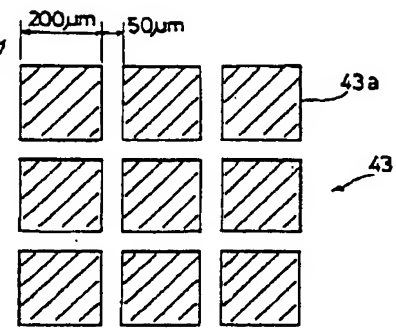
【図10】



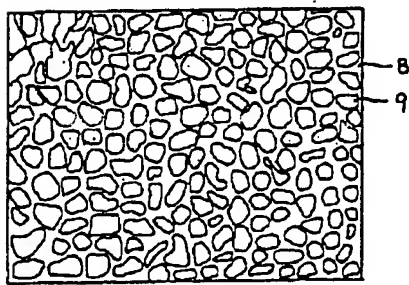
【図12】



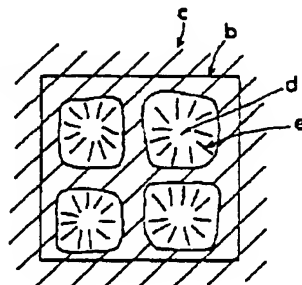
【図14】



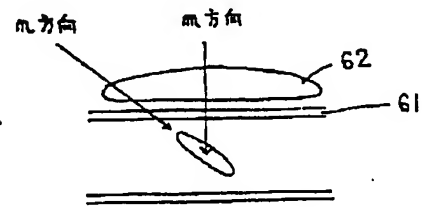
【図13】



【図17】

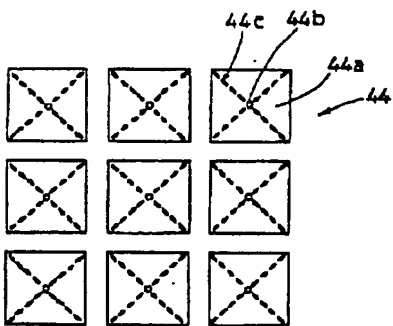


【図18】

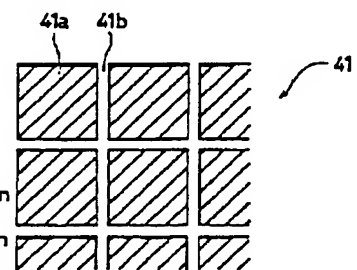
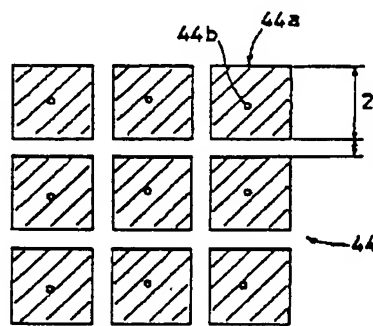


【図20】

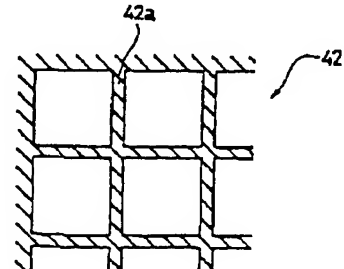
【図15】



【図16】



【図21】



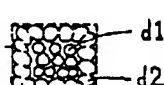
【図22】



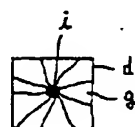
【図23】



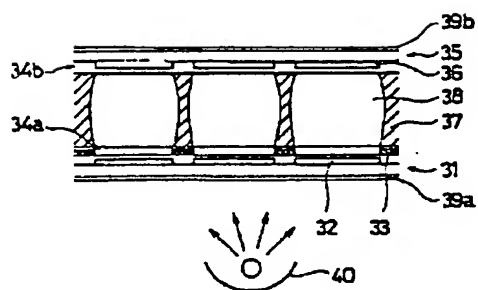
【図25】



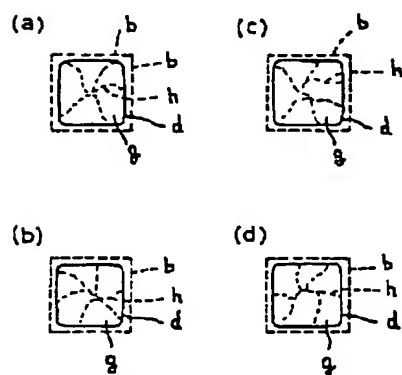
【図27】



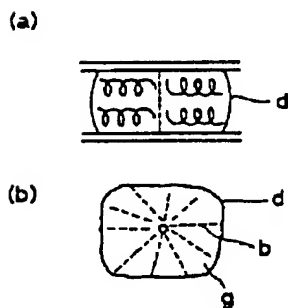
【図19】



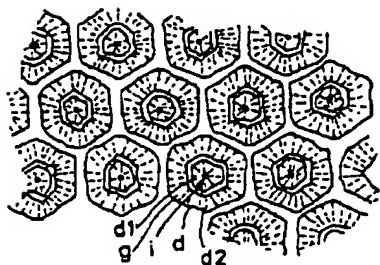
【図26】



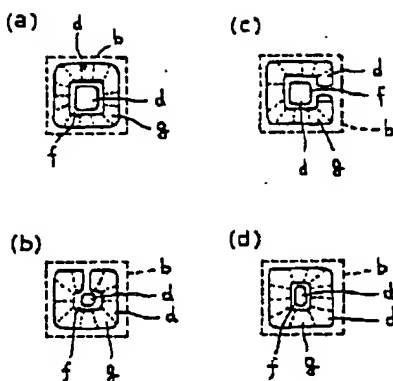
【図30】



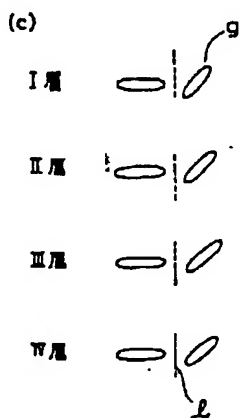
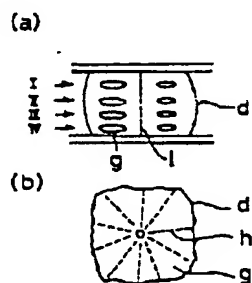
【図33】



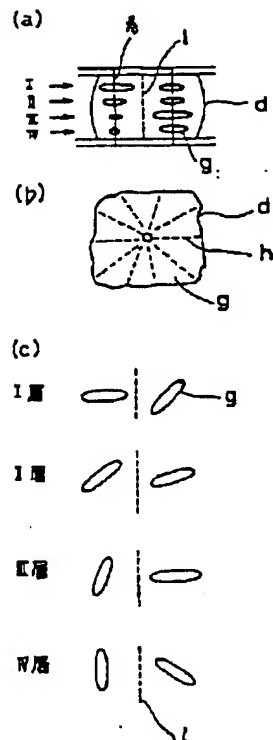
【図24】



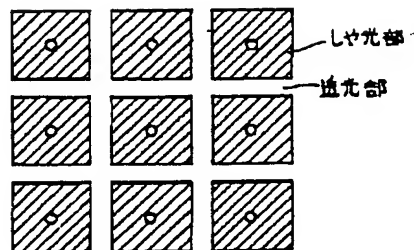
【図29】



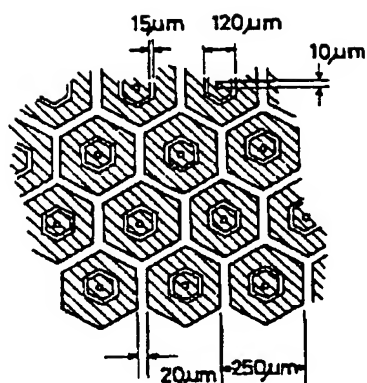
【図28】



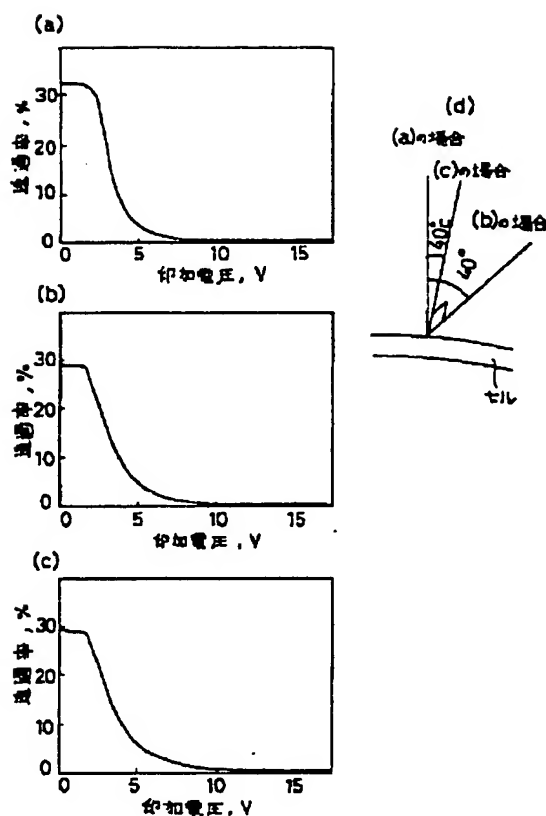
【図31】



【図32】



【図34】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年7月9日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0052】また、光硬化性の高分子材料と液晶材料との均一混合物を、相対する2枚の基板の一方に滴下もしくは塗布後、2枚の基板を貼り合わせ、しかる後に高分子材料を硬化させるようにしてもよい。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0074】このように限定することで、一つの液晶領域から隣接する液晶領域までの基板表面に沿った方向における距離aが、同方向における絵素寸法内であり、しかも前記距離の平均値bに対し、 $3b/2 > a > b/2$

となる液晶領域間が全体の80%以上である規則性を有するようになる。つまり、液晶領域の規則性が増すようになる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0082】高分子材料については、混合物を形成すべく液晶材料と混合され、最終的に2枚の基板および液晶領域を支える壁となる物質であるため、その選定は重要である。本実施例において使用可能な高分子材料としては、光硬化性モノマーが相当し、更に他の高分子物質等でもよい。光硬化性モノマーとしては、例えば、C3以上の長鎖アルキル基または芳香環を有するアクリル酸およびアクリル酸エステルがある。更には、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソアミル、n-ブチルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリ

レート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $\alpha$ -ステア  
リルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、  
ベンジルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタ  
クリレートがある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正内容】

【0083】また、ポリマーの物理的強度を高めるため  
に2官能以上の多官能性化合物、例えば、ビスフェノ  
ールAジメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレ  
ート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6  
-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロール  
プロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテ  
トラアクリレートなども使用できる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正内容】

【0084】更に、使用可能なものとしては、上述した  
モノマーをハロゲン化、特に塩素化やフッ素化した化  
合物がある。このような材料としては、例えば2, 2,  
3, 4, 4, 4-ヘキサフロロブチルメタクリレート、  
2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサクロロブチルメタクリ  
レート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルメタ  
クリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルメ  
タクリレート、パーフロロオクチルエチルメタクリレ  
ート、パークロロオクチルエチルメタクリレート、パー  
フロロオクチルエチルアクリレート、パークロロオクチ  
ルエチルアクリレートが挙げられる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正内容】

【0099】上述したように本実施例1による場合は、  
均一な径の液晶領域が基板表面に沿って規則正しく配  
置された、高分子分散型の液晶表示素子を少ない工程で  
歩留り良く作製し得る。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正内容】

【0102】図2に基づいて本実施例2に係る液晶表示  
素子の製造方法を説明する。まず、図2(a)に示すよ  
うに、基板1と対向基板3とを対向させ、対向する2つ  
の基板1、3の間に液晶材料と、光硬化性の高分子原料

からなる混合物5を封入する。図に示す上側の基板1は  
透明であり、その内面側には絵素電極2が形成されてい  
る。一方の対向基板3の内面には、全面にわたり対向電  
極4が形成されている。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0103

【補正方法】変更

【補正内容】

【0103】次に、基板1の上に、ガラス板6の表面に  
ホトマスク7が形成されたものを載置し、ホトマスク7  
側から混合物5に向けて紫外線(UV)光10を照射す  
る。これにより、図2(b)に示すように、高分子樹脂  
からなる壁8と、その壁8で包囲された液晶領域9とが  
形成される。この形成は、UV強度の強い部分では重合  
速度が速くポリマーが速く析出し、共存している液晶分  
子を光強度の低い部分へと押し出し、その結果、UV強  
度の低い部分に液晶領域9が生成する。液晶領域9は、  
基板1、3に接近した部分が基板1、3の表面と平行な  
平行部を有している。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

【補正内容】

【0106】また、壁8が両基板1と3に達して形成さ  
れているので、両基板1と3とが強固に壁8にて保持さ  
れ、耐ショック性が向上する。更には、基板1、3を立  
てた状態で液晶表示素子を使用しても液晶の重みによ  
り両基板1、3間の下側の隙間が上側の隙間よりも広くな  
ることを抑制できる。特に、基板としてフィルム状のも  
のを使用する場合に効果がある。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正内容】

【0107】本実施例2により実際に形成された液晶領  
域の形状は、液晶表示素子を2枚に剥し、液晶分子を溶  
剤で除去し、残った壁8からなるポリマーマトリクスを  
SEM(走査型電子顕微鏡)により、観察・確認でき  
る。なお、SEM観察用サンプル作製時に構造が破壊さ  
れる部分もあるため、サンプル内で最も規則性の優れて  
いる20個の液晶領域を選んで、ポリマーマトリクスを  
観察するのが好ましい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

【補正方法】変更

【補正内容】

【0108】図3は、壁8と液晶領域9とが相分離している状態を顕微鏡で観察することにより得られた図である。この図より理解されるように、ホトマスクにより遮光されている領域には高分子からなる壁8は形成されず、一方、紫外線の照射されている領域とその近傍には壁8が形成されていることが確認された。但し、この壁8には、小さな液晶領域が形成されていることがある。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正内容】

【0109】以下に、本実施例に適用される各部の構成や、変形例などについて説明する。

(ホトマスクなどの光規制手段) 本発明者らの検討結果によれば、照度むらを形成する強照度領域と弱照度領域とのうち、弱照度領域の大きさが絵素の面積の30%以下の大きさのものを使用すると、生成する液晶領域も絵素の面積の30%以下の大きさとなることが判明した。この場合には、1つの絵素内に液晶領域と高分子の壁との界面が多く存在するようになり、散乱によるコントラストの低下が大きくなり、実用的ではない。よって、絵素内に含まれる少なくとも1つの液晶領域が絵素の面積の30%以上の大きさに限定した。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正内容】

【0118】(混合物の基板間への注入方法) 本実施例にあっては、液晶材料と光硬化性の高分子樹脂との混合物を基板間に入れる方法としては、従来的一般的な方法により2枚の基板を貼り合わせた後、両基板の間に混合物を注入するようにしてもよい。或は、2枚の基板を貼り合わせる前に、一方の基板上に混合物を滴下もしくは塗布し、その状態においてUV光を照射して高分子樹脂を硬化させ、その後2枚の基板を接着するという方法を採用してもよい。後者の方法による場合には、液晶層の厚みを制御するためのスペーサ等を不要にできるという利点がある。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

【補正内容】

【0122】本実施例において使用可能な高分子材料としては、光硬化性モノマーが相当し、更に他の重合可能な高分子物質等でもよい。光硬化性モノマーとしては、例えば、C3以上の長鎖アルキル基または芳香環を有するアクリル酸およびアクリル酸エステルがある。更に

は、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソアミル、n-ブチルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレートがある。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

【補正方法】変更

【補正内容】

【0123】また、ポリマーの物理的強度を高めるために2官能以上の多官能性化合物、例えば、ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレートなども使用できる。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】変更

【補正内容】

【0124】更に、使用可能なものとしては、上述したモノマーをハロゲン化、特に塩素化やフッ素化した化合物がある。このような材料としては、例えば2,2,3,4,4,4-ヘキサフロロブチルメタクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサクロロブチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルメタクリレート、パークロロオクチルエチルメタクリレート、パークロロオクチルアクリレート、パークロロオクチルエチルアクリレートが挙げられる。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0129

【補正方法】変更

【補正内容】

【0129】これらの液晶材料は、2以上の液晶を混合したものであっても良く、特にネマチック液晶もしくはコレステリック液晶又はカイラル剤の添加されたネマチック液晶が特性上好ましい。更には、液晶領域の作製時に光重合反応を伴うため、重合反応時に変性が起こらない耐化学反応性に優れた液晶材料であるのが好ましく、例えば化合物中にフッ素原子などの不活性な置換基を有する液晶が好適である。この様な性質を有しているものとしては、特にこれらには限定されないが、メルク社から市販されているZLI-4801-000、ZLI-

4801-001、ZLI-4792等が挙げられる。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0159

\*【補正方法】変更

【補正内容】

[0159]

\*

$SmC' \leftarrow 25^{\circ}C \rightarrow SmA \leftarrow 31^{\circ}C \rightarrow Ch \leftarrow 35^{\circ}C \rightarrow Iso$

次に、具体例3と同様に遮光用ホトマスクを設置した。

液晶-高分子前駆体混合物がネマティック相もしくは等方液体相にある状態において、平行光線を得られる高圧水銀ランプを用い、 $10mW/cm^2$ の照射強度で2分間、ホトマスク側から紫外線照射した。この照射により液晶-高分子前駆体混合物は光硬化し、液晶と高分子との混合物の相分離が起こった。

※

$SmC' \leftarrow 25^{\circ}C \rightarrow SmA \leftarrow 31^{\circ}C \rightarrow Ch \leftarrow 35^{\circ}C \rightarrow Iso$

次に、具体例5と同様に遮光用ホトマスクを配置し、ホトマスクの側から紫外線を具体例5と同一条件で照射して液晶-高分子前駆体の混合物を硬化させ、液晶と高分子組成の相分離を起こした。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0182

【補正方法】変更

【補正内容】

【0182】作製されたセルの上に、図14に示すように250 $\mu m$ ピッチの正方形の絵素を見立てたホトマスク43を配置した。43aは遮光部である。なお、セル中には、イソボルニルメタクリレート0.9gと、2官能のアクリレートであるR-684（日本化薬（株）社製）0.1gと、液晶材料ZLI-4792（メルク社製）にカイラル剤としてS-811（メルク社製）を0.3%添加した混合物4gと、光硬化性触媒であるIrgacure184（チバガイギー製）0.02gとを均一に混合したものを注入しておく。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0189

【補正方法】変更

【補正内容】

【0189】比較例9は、具体例7と同様にセルを作製し、作製したセルに具体例7と同様の液晶材料（S-811：0.3%添加）を注入し、作製したセルに配向方向に沿った方向に偏光板の偏光方向を合わせて偏光板を貼り合わせて従来のTN表示素子を作製した。比較例10は、具体例7と同様にセルを作製し、作製したセルに具体例7と同様の液晶、光硬化性樹脂、光開始剤の混合物を注入し、ホトマスクを被せずに具体例7と同様の条件で光硬化を行った。作製したセルに偏光板の偏光方向が互いに直交するように偏光板を貼り合わせて従来の高分子分散型液晶表示素子を偏光板で挟んだ素子を作製した。

【手続補正22】

※【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0175

【補正方法】変更

【補正内容】

[0175]

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0191

【補正方法】変更

【補正内容】

【0191】【具体例8】イソボルニルメタクリレート0.9gと、2官能のアクリレートであるR-684（日本化薬（株）社製）0.1gと、液晶材料ZLI-4792（メルク社製）にカイラル剤としてS-811（メルク社製）を0.3%添加した混合物4gと、光硬化性触媒であるIrgacure184（チバガイギー製）0.02gとを均一に混合したものを、具体例7と同様に作製したセルを注入する。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0195

【補正方法】変更

【補正内容】

【0195】【具体例9】イソボルニルメタクリレート0.9gと、2官能のアクリレートであるR-684（日本化薬（株）社製）0.1gと、液晶材料ZLI-4792（メルク社製）にカイラル剤としてS-811（メルク社製）を0.3%添加した混合物4gと、光硬化性触媒であるIrgacure184（チバガイギー製）0.12gとを均一に混合したものを、具体例7と同様に作製したセルを注入する。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0204

【補正方法】変更

【補正内容】

【0204】硝子基板（フリント硝子：1.1mm厚）上にITO（酸化インジウムおよび酸化スズ混合物、500オングストローム）をそのまま用い、2枚の基板を組み合わせ、5 $\mu m$ のスペーサー（マイクロパール：積水ファインケミカル社製）によりセル厚を保たせることによりセルを構成した。作製したセルの上に、図14に示す250 $\mu m$ ピッチ、遮光部が200 $\mu m$ の正方形の



絵素を見立てたホトマスク43を配置し、さらにセル中に、イソボルニルメタクリレート0.85gと、2官能のアクリレートであるR684（日本化薬（株）社製）0.1gと、光重合抑制剤であるスチレン0.05gと、液晶材料ZLI-4792（メルク社製）にカイラル剤としてS-811（メルク社製）を0.3%添加した混合物4g、光硬化性触媒Irgacure651（チバガイギー製）0.02gの混合物を、均一混合後、注入する。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0210

【補正方法】変更

【補正内容】

【0210】比較例11は、具体例10と同様にセルを作製し、作製したセルに具体例10と同様の液晶、光硬化性樹脂、光開始剤の混合物を注入し、ホトマスクを被せずに、具体例10と同様の条件で光硬化を行った。作製したセルに偏光板の偏光方向が互いに直交するように偏光板を貼り合わせて従来の高分子分散型液晶表示素子を偏光板で挟んだ素子を作製した。比較例12は、具体例10と同様の基板上にポリイミド（SE150：日産化学製）をスピンコートで塗布し、ナイロン布で一方向にラビング処理を行った。上記処理を行った2枚の基板をラビング方向が互いに直交するように組み合わせ、5 $\mu$ mのスペーサー（マイクロパール：積水ファインケミカル社製）によりセル厚を保たせることによりセルを構成した。作製したセルに液晶材料ZLI-4792（メルク社製）にカイラル剤としてS-811（メルク社製）を0.3重量%添加した混合物を注入した。さらに、液晶材料を注入したセルに、配向方向に沿った方向に偏光板の偏光方法を合わせて偏光板を貼り合わせて従来のTN表示素子を作製した。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0214

【補正方法】変更

【補正内容】

【0214】これら光重合抑制剤の添加量は、その効果により異なり、本発明では特に限定しないが、光硬化樹脂材料と光開始剤と光重合抑制剤との混合物を光差熱天秤（光DSC：セイコー電子社PDC121）により、照射強度100mW/cm<sup>2</sup>（365nm）、25℃、光開始剤Irgacure651 0.3%添加系で混合物の光重合反応熱を測定した場合、ピーク値が20秒以上になる添加量が好ましい。20秒以下では、液晶領域が十分に成長せず、ホトマスクの弱照度領域内に高分子壁が部分的に形成され、コントラストの低下につながる。

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0215

【補正方法】変更

【補正内容】

【0215】液晶については、常温付近で液晶状態を示す有機物混合体であって、ネマチック液晶（2周波駆動用液晶、 $\Delta\epsilon < 0$ の液晶を含む）、コレステリック液晶（特に、可視光に選択反射特性を有する液晶）、もしくはスメクチック液晶、強誘電性液晶、デスコティック液晶などが含まれる。これらの液晶は混合してもよく、特にネマチック液晶もしくは、コレステリック液晶、またはカイラル剤の添加されたネマチック液晶が特性上好ましく、ヒステリシス、均一性、 $d\Delta n$ （リタデーション）による着色の問題などから10 $\mu$ m以上の螺旋ピッチをもつようなカイラル剤の添加されたものが好ましい。更に、好ましくは、加工時に光重合反応を伴うため耐化学反応性を優れた液晶が好ましい。具体的には、化合物中、フッ素原子などの官能基を有する液晶である。具体的には、ZLI-4801-000、ZLI-4801-001、ZLI-4792（メルク社製）などである。

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0223

【補正方法】変更

【補正内容】

【0223】作製されたセルの上に、図16に示す透光部44aの中央部に直径25 $\mu$ mの円形の透光孔44bを持ったホトマスク44を配置した。なお、セル中には、イソボルニルメタクリレート0.9gと、2官能のアクリレートであるR-684（日本化薬（株）社製）0.1gと、液晶材料ZLI-4792（メルク社製）にカイラル剤としてS-811（メルク社製）を0.3%添加した混合物4gと、光硬化性触媒であるIrgacure184（チバガイギー製）0.02gとを均一に混合したものを注入しておく。

【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0235

【補正方法】変更

【補正内容】

【0235】【具体例13、14、15、16】ITO（インジウムチンオキサイド）付きの透明電極基板2枚をセル厚5.5 $\mu$ mになるように張り合わせセルを作製した。作製したセルに、2官能のアクリレートであるR-684 0.1gと、スチレン0.05gと、イソボルニルメタクリレート0.85gと、液晶材料ZLI-4792（S-811 0%（比較例13）、同0.3%（具体例13）、同0.6%（具体例14）、同0.9%（具体例15）、同1.2%（具体例16）、

同1.5% (比較例14) 添加物) 4gと、光開始剤Irgacure 651 0.02gとを混合した混合物を注入した。該混合物を均一混合状態になる40℃にし、遮光部が200 $\mu$ m角の方形で、遮光部間が50 $\mu$ mで昇目状に配列したホトマスクを被せ、ホトマスク側から高圧水銀ランプ下14mW/cm<sup>2</sup>で、(1秒照射+29秒非照射)×20サイクルにて照射し、その後5分間連続照射し、さらにマスクをはずして5分間連続照射を行った。

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0239

【補正方法】変更

【補正内容】

【0239】(実施例5) 本実施例5は、液晶ドメインが放射線状又はランダムに配向している液晶表示素子において、透過率の向上とコントラストの向上とをできるようにする場合である。以下、本実施例5に係わる具体例に基づき説明する。

【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0240

【補正方法】変更

\*【補正内容】

【0240】[具体例17, 18, 19, 20] 硝子基板(1.1mm厚)上にITO(酸化インジウムおよび酸化スズの混合物、500オングストローム)を透明電極として有する基板2枚を6 $\mu$ mのスペーサーによりセル厚を保されることによりセルを構成した。作製したセルの上に、図31に示すホトマスクを絵素部分が遮光されるように配置し、さらにセル中に、2官能のアクリレートであるR-684(日本化薬社製)0.1gと、スチレン0.05gと、イソボルニルメタクリレート0.85gと、さらに表10に示すフッ素、塩素系液晶材料(カイヤル剤としてS-811を0.5%添加)4gと、光開始剤Irgacure 651 0.0025gとをそれぞれ混合した混合物を作製した。

【手続補正32】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0241

【補正方法】変更

【補正内容】

【0241】

【表10】

	具体例17	具体例18	具体例19	具体例20
液晶材料の屈折率異方性( $\Delta n$ )	0.09	0.13	0.17	0.18
$d \cdot \Delta n$ ( $\mu$ m)	0.54	0.78	1.02	1.08

【手続補正33】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0253

【補正方法】変更

【補正内容】

【0253】図34は、この液晶表示素子の視角特性を示す。同図(a)(b)では、作製したセルの両面に互いに偏光面が直交するように偏光板を貼り合わせたセルの印加電圧-透過率曲線を示しており、(a)は、同図(d)に示すようにセルの垂直方向から測定した場合、(b)はセルの垂直方向から40°の角度から測定した場合である。(c)は、(b)からセル面内で90°回転した方向から測定した場合の曲線をそれぞれ示している。図から理解されるように、視角を変化させても印加電圧-透過率曲線の変化量は少なく、視角特性が優れていることがわかる。特に、電圧飽和時の透過率の浮き、つまり透過率が0より大きくなる状態が殆ど見られない。

【手続補正34】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0260

【補正方法】変更

【補正内容】

【0260】上記バックライト40側に位置する基板31は、その液晶領域38側に、絵素電極32を有する。更に、絵素電極32が形成された基板31の上には、平坦化するための平坦膜、遮光マスク33及び配向膜34aがこの順に形成されている。この遮光マスク33は、上記基板31の内面に到達した壁37部分を、その壁37部分の面積の50%以上を覆うように配されている。他方の基板35は、その液晶領域38側に上記絵素電極32と対向して形成した対向電極36と、この対向電極36を覆って形成した配向膜34bとを有する。

【手続補正35】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0261

【補正方法】変更

【補正内容】

【0261】なお、絵素は、遮光マスク33が上記壁37部分の面積の100%以上を覆う場合には、遮光マスク33で覆われていない部分が相当する。逆に、100%未満の場合には、絵素電極32と対向電極36との重なり部分の大きさに相当する。

【手続補正36】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0263

【補正方法】変更

【補正内容】

【0263】先ず、絵素電極32、平坦膜、遮光マスク33及び配向膜34aが形成された基板31と、対向電極36及び配向膜34bが形成された基板35とを用意するか、あるいは作製する。

【手続補正37】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0272

【補正方法】変更

【補正内容】

【0272】次に、図20に示すように、例えば正方形をした遮光部41aの一边が200 $\mu$ mであり、隣合う遮光部41aの中心間距離が250 $\mu$ m、光透過部41bの幅が50 $\mu$ mであるAl製のホトマスク41を、作製したセルの上に配置する。続いて、2枚の基板の間に、トリメチロールプロパントリメタクリレート0.1gと、2-エチルヘキシルアクリレート0.9gと、液晶材料ZLI-3700-000（メルク社製）にCN（コレステリック ノナネート）を0.3g添加したものの4gと、光硬化性触媒Irgacure184（チバガイギー製）0.03gとを均一に混合してなる混合物を注入する。

【手続補正38】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】符号の説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 絵素電極
- 3 対向基板
- 4 対向電極
- 5 混合物
- 6 ガラス板
- 7 ホトマスク
- 8 壁
- 8a 配向膜
- 9 液晶領域
- 9a 絵素
- 10 紫外線光
- 11 絵素電極
- 12 ガラス基板
- 13 ガラス基板
- 14 ホトマスク
- 15 対向電極
- 16 液晶領域
- 17 壁

- 31 基板
- 32 絵素電極
- 33 遮光マスク

- 34a 配向膜
- 34b 配向膜
- 35 基板
- 36 対向電極
- 37 壁
- 38 液晶領域
- 39a 偏光板
- 39b 偏光板
- 40 バックライト

【手続補正39】

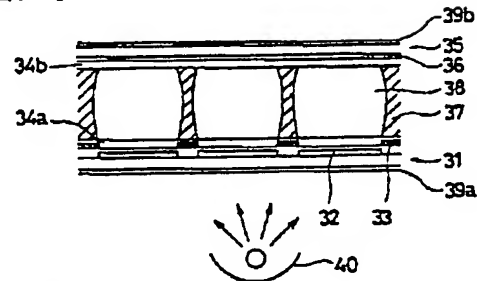
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図19

【補正方法】変更

【補正内容】

【図19】



【手続補正40】

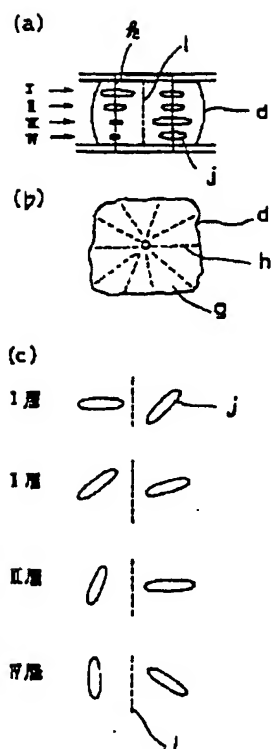
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図28

【補正方法】変更

【補正内容】

【図28】



【手続補正41】

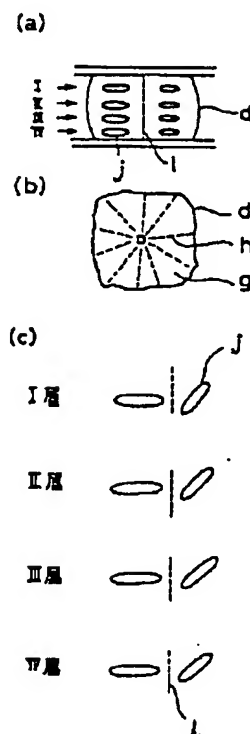
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図29

【補正方法】変更

【補正内容】

【図29】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平5-30996

(32) 優先日 平5(1993)2月19日

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(72) 発明者 平井 敏幸

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 大西 憲明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 四宮 時彦

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 倉立 知明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 藤森 孝一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 近藤 正彦

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内